

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
 федеральное государственное автономное
 образовательное учреждение высшего образования
 «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Школа – Инженерная школа природных ресурсов
 Направление подготовки – Нефтегазовое дело
 Отделение школы (НОЦ) – Отделение нефтегазового дела

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
Разработка и исследование химических реагентов с повышенной эффективностью растворения в технологических жидкостях для строительства скважин

УДК 622.24.063.2:547.458

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2БМ73	Королев Алексей Сергеевич		

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент отделения нефтегазового дела	Минаев К.М.	к.х.н.		

КОНСУЛЬТАНТЫ ПО РАЗДЕЛАМ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент отделения нефтегазового дела	Романюк В.Б.	к.э.н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент отделения общетехнических дисциплин	Черемискина М.С.	—		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент отделения нефтегазового дела	Ковалев А.В.	к.т.н		

Томск – 2019 г.

Планируемые результаты обучения по ООП

Код результата	Результат обучения (выпускник должен быть готов)
P1	Применять естественнонаучные, математические, гуманитарные, экономические, инженерные, технические и глубокие профессиональные знания в области современных нефтегазовых технологий для решения <i>прикладных междисциплинарных задач и инженерных проблем</i> , соответствующих профилю подготовки (в нефтегазовом секторе экономики).
P2	Планировать и проводить аналитические и экспериментальные <i>исследования</i> с использованием новейших достижений науки и техники, уметь критически оценивать результаты и делать выводы, полученные в <i>сложных и неопределённых условиях</i> ; использовать <i>принципы изобретательства, правовые основы в области интеллектуальной собственности</i> .
P3	Проявлять профессиональную <i>осведомленность о передовых знаниях и открытиях</i> в области нефтегазовых технологий с учетом <i>передового отечественного и зарубежного опыта</i> ; использовать <i>инновационный подход</i> при разработке новых идей и методов <i>проектирования</i> объектов нефтегазового комплекса для <i>решения инженерных задач развития</i> нефтегазовых технологий, <i>модернизации и усовершенствования</i> нефтегазового производства.
P4	<i>Внедрять, эксплуатировать и обслуживать современные машины и механизмы</i> для реализации технологических процессов нефтегазовой области, обеспечивать их <i>высокую эффективность</i> , соблюдать правила <i>охраны здоровья и безопасности труда</i> , выполнять требования по <i>защите окружающей среды</i> .
P5	Быстро ориентироваться и выбирать <i>оптимальные решения в многофакторных ситуациях</i> , владеть методами и средствами <i>математического моделирования</i> технологических процессов и объектов.
P6	Эффективно использовать любой имеющийся арсенал технических средств для максимального приближения к поставленным производственным целям при <i>разработке и реализации проектов</i> , проводить <i>экономический анализ затрат, маркетинговые исследования, рассчитывать экономическую эффективность</i> .
P7	Эффективно работать <i>индивидуально</i> , в качестве <i>члена и руководителя команды</i> , умение формировать задания и <i>оперативные планы</i> всех видов деятельности, распределять обязанности членов команды, готовность нести <i>ответственность за результаты работы</i> .
P8	Самостоятельно учиться и непрерывно <i>повышать квалификацию</i> в течение всего периода профессиональной деятельности; активно <i>владеть иностранным языком</i> на уровне, позволяющем работать в интернациональной среде, разрабатывать документацию и защищать результаты инженерной деятельности.

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Школа – Инженерная школа природных ресурсов
Направление подготовки – Нефтегазовое дело
Отделение школы (НОЦ) – Отделение нефтегазового дела

УТВЕРЖДАЮ:
Руководитель ООП

(Подпись) (Дата) (Ф.И.О.)

ЗАДАНИЕ на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

магистерской диссертации
(бакалаврской работы, дипломного проекта/работы, магистерской диссертации)

Студенту:

Группа	Фамилия Имя Отчество
2БМ73	Королев Алексей Сергеевич

Тема работы:

Разработка и исследование химических реагентов с повышенной эффективностью растворения в технологических жидкостях для строительства скважин	
Утверждена приказом директора (дата, номер)	

Срок сдачи студентом выполненной работы:	
--	--

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе	<p>Объект исследования – системы промывочных жидкостей на водной основе</p> <p>Область применения – системы промывочных жидкостей для бурения скважин</p>
<p>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов</p> <p><i>(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).</i></p>	<p>1 Литературный обзор</p> <p>1.1 Полисахаридные реагенты в области добычи нефти и газа</p> <p>1.2 Механизм растворения полимерных реагентов в воде</p> <p>1.3 Методы повышения скорости растворения полисахаридных реагентов</p> <p>1.4 Выводы и постановка цели и задач исследования</p> <p>2 Методики, приборы и оборудование экспериментальных исследований</p> <p>2.1 Обоснование выбранных методик исследований</p> <p>2.2 Модельные системы промывочных жидкостей для исследования скорости растворения полисахаридных реагентов</p> <p>2.3 Методика испытания фильтрационных свойств промывочной жидкости</p>

	2.4 Методика измерения реологических параметров промывочной жидкости 2.5 Методика испытания стабильности суспензионной формы полисахаридных реагентов 3 Разработка суспензионной формы полисахаридных реагентов 4 Исследование модификации поверхности порошков полисахаридных реагентов
Перечень графического материала <i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i>	Необходимость в графических материалах отсутствует
Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы <i>(с указанием разделов)</i>	
Раздел	Консультант
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	Доцент отделения нефтегазового дела, к.э.н., Романюк В.Б.
Социальная ответственность	Ассистент отделения общетехнических дисциплин Черемискина М.С.
Часть на иностранном языке	Старший преподаватель отделения иностранных языков Лысунец Т.Б.
Названия разделов, которые должны быть написаны на иностранном языке:	
Overview of drilling fluid polymers and methods for their modification	

Дата выдачи задания на выполнение магистерской диссертации по линейному графику	
---	--

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент отделения нефтегазового дела	Минаев К.М.	к.х.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2БМ73	Королев Алексей Сергеевич		

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»

Студенту:

Группа	ФИО
2БМ73	Королев Алексей Сергеевич

Инженерная школа	ИШПР	Отделение	Нефтегазового дела
Уровень образования	Магистр	Направление	21.04.01 «Нефтегазовое дело» Профиль « <u>Строительство глубоких нефтяных и газовых скважин в сложных горно-геологических условиях</u> »

Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:

Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих	<i>В данном разделе ВКР необходимо представить: график выполнения работ, в соответствии с ВКР; трудоёмкость выполнения операций; нормативно-правовую базу, используемую для расчётов; результаты расчётов затрат на выполняемые работы; оценить эффективность нововведений и др. Раздел ВКР должен включать: методику расчёта показателей; исходные данные для расчёта и их источники; результаты расчётов и их анализ.</i>
Нормы и нормативы расходования ресурсов	<i>Нормы расхода материалов, тарифные ставки заработной платы рабочих, нормы амортизационных отчислений, нормы времени на выполнение операций в ходе выполнения операций согласно справочников Единых норм времени (ЕНВ) и др.</i>
Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования	<i>Ставка налога на прибыль 20 %; Страховые взносы 30%;</i>

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

Оценка коммерческого потенциала, перспективности и альтернатив проведения НИ с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения	Расчет экономической эффективности внедрения новой техники или технологии
Планирование и формирование бюджета научных исследований	График выполнения работ
Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования	

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

Линейный календарный график выполнения работ
--

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	27.03.2019
--	------------

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент отделения нефтегазового дела	Романюк В.Б.	К.Э.Н., доцент		27.03.2019

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2БМ73	Королев Алексей Сергеевич		27.03.2019

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа	ФИО
2БМ73	Королев Алексей Сергеевич

Инженерная школа	ИШПР	Отделение	Нефтегазового дела
Уровень образования	Магистратура	Направление	«Нефтегазовое дело»

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

<i>Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения</i>	<p><i>Объект исследования – системы глинистых, минерализованных полимерглинистых и биополимерных буровых растворов, содержащие модифицированные полимерные реагенты.</i></p> <p><i>Предмет исследования: скорость изменения фильтрационных и реологических свойства бурового раствора.</i></p> <p><i>Методы и средства исследования: аналитические и экспериментальные (лабораторные)</i></p> <p><i>Область применения: бурение скважин.</i></p> <p><i>Рабочая зона – лаборатория буровых растворов.</i></p>
--	--

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

<p>1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности.</p> <p>1.1. Специальные (характерные для рабочей зоны исследователя) правовые нормы трудового законодательства.</p> <p>1.2. Организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны исследователя.</p>	<p><i>Изучить требования предъявляемые к сотрудникам лаборатории перед допуском к работе, а также рекомендации для комфортной работы в лаборатории.</i></p>
<p>2. Профессиональная социальная безопасность.</p> <p>2.1. Анализ вредных и опасных факторов, которые может создать объект исследования.</p> <p>2.2. Анализ вредных и опасных факторов, которые могут возникнуть в лаборатории при проведении исследований.</p> <p>2.3. Обоснование мероприятий по защите исследователя от действия опасных и вредных факторов.</p>	<p><i>Проанализировать вредные и опасные факторы, влияющие на человека, возникающие при исследовании свойств модифицированных полимеров в лабораторных условиях:</i></p> <p><i>Повышенная температура поверхности оборудования, пониженная влажность воздуха, недостаток естественного света, недостаточная освещенность рабочей зоны, повышенная температура воздуха в рабочей зоне, раздражающие и токсические факторы, электрический ток.</i></p> <p><i>Проанализировать вредные и опасные факторы, влияющие на человека, возникающие при работе с модифицированными полимерами на производстве:</i></p>
<p>3. Экологическая безопасность.</p> <p>3.1. Анализ влияния объекта исследования на окружающую среду.</p> <p>3.2. Анализ влияния процесса исследования на окружающую среду.</p> <p>3.3. Обоснование мероприятий по защите окружающей среды.</p>	<p><i>Провести анализ влияния объекта и процесса исследования на окружающую среду, а также необходимые мероприятия по защите окружающей среды.</i></p>
<p>4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях.</p> <p>4.1. Анализ вероятных ЧС, которые может инициировать объект исследований.</p> <p>4.2. Анализ вероятных ЧС, которые могут возникнуть в лаборатории при проведении исследований.</p> <p>4.3. Обоснование мероприятий по предотвращению ЧС и разработка порядка действия в случае возникновения ЧС.</p>	<p><i>В лаборатории возможно возникновение пожара.</i></p> <p><i>Привести обоснование рекомендуемых мероприятий по предотвращению пожара, и разработать порядок действий при его возникновении.</i></p>

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	01.03.2019
--	------------

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент отделения общетехнических дисциплин	Черемискина Мария Сергеевна	—		01.03.2019

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2БМ73	Королев Алексей Сергеевич		01.03.2019

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Школа – Инженерная школа природных ресурсов
Направление подготовки (специальность) – Нефтегазовое дело
Уровень образования – магистратура
Отделение школы (НОЦ) – Отделение нефтегазового дела
Период выполнения – осенний / весенний семестр 2018/2019 учебного года

Форма представления работы:

магистерская диссертация

(бакалаврская работа, дипломный проект/работа, магистерская диссертация)

КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ-ПЛАН выполнения выпускной квалификационной работы

Срок сдачи студентом выполненной работы:	23.05.2019
--	------------

Дата контроля	Название раздела (модуля) / вид работы (исследования)	Максимальный балл раздела (модуля)
31 декабря 2018	1.Проведение литературного обзора.	20
1 марта 2019	2. Экспериментальные разработка и исследование модифицированных полимерных реагентов с повышенной эффективностью растворения	20
8-12 апреля 2019	3.Промежуточная аттестация выполнения диссертации в виде доклада на Международном научном симпозиуме студентов и молодых ученых им. М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр».	5
6 мая 2019	4. Анализ полученных экспериментальных данных, формулирование выводов и рекомендаций	40
23 мая 2019	6. Предварительная защита диссертации	5

СОСТАВИЛ:

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент отделения нефтегазового дела	Минаев Константин Мадестович	к.х.н.		

СОГЛАСОВАНО:

Руководитель ООП

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент отделения нефтегазового дела	Ковалев Артем Владимирович	к.т.н.		

Реферат

Выпускная квалификационная работа содержит 128 с., 19 рис., 26 табл., 65 литературных источников, 1 прил.

Ключевые слова: буровой раствор, промывочная жидкость, полимер, показатель фильтрации, суспензия, эффективность растворения, ПАЦ, понизитель фильтрации.

Объектами исследования являются системы промывочных жидкостей на водной основе: глинистая, минерализованная полимерглинистая и биополимерная безглинистая.

Цель работы – разработать методы модифицирования полимерных реагентов и исследовать эффективность их применения в промывочных жидкостях для бурения скважин.

В качестве основного оборудования в ходе работы использовались ротационные вискозиметры для исследования реологических характеристик жидкостей и суспензий и фильтр-пресс низкого давления для определения показателя фильтрации промывочных жидкостей.

В процессе исследования были изучены седиментационная стабильность суспензий полимеров, способы ее повышения; влияние суспендирования на эффективность растворения полимеров и на свойства промывочных жидкостей; зависимость эффективности растворения покрытых полимерных реагентов от способа нанесения покрытия; зависимость эффективности растворения частично сшитых полимерных реагентов от концентрации сшивателя.

В результате исследования предложены три способа модифицирования полимерных реагентов (суспендирование, создание покрытий, частичное сшивание) для повышения их эффективности растворения в промывочных жидкостях для бурения скважин; выявлены ограничения предложенных способов повышения эффективности растворения полимерных реагентов; сформулированы рекомендации по целесообразности применения каждого из предложенных способов модифицирования.

Область применения: промывочные жидкости для бурения скважин.

Определения, обозначения, сокращения, нормативные ссылки

В данной работе применены следующие термины с соответствующими определениями:

промывочная жидкость (буровой раствор): Сложная многокомпонентная дисперсная система суспензионных, эмульсионных и аэрированных жидкостей, применяемых для промывки скважин в процессе бурения;

полимер: высокомолекулярное соединение, вещество с большой молекулярной массой (от нескольких тысяч до нескольких миллионов.), состоит из большого числа повторяющихся одинаковых или различных по строению атомных группировок – составных звеньев, соединенных между собой химическими или координационными связями в длинные линейные или разветвленные цепи, а также пространственные трёхмерные структуры;

карбоксиметилцеллюлоза: производная целлюлозы, в которой произведено замещение гидроксильных групп на карбоксиметильные;

полианионная целлюлоза: это разновидность натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы с повышенной степенью замещения.

В данной работе применены следующие обозначения и сокращения с соответствующими расшифровками

БР – буровой раствор;

ПЖ – промывочная жидкость;

КМЦ – карбоксиметилцеллюлоза;

ПАЦ – полианионная целлюлоза.

В тексте документа допускается приводить без расшифровки общепринятые сокращения, установленные в национальных стандартах и соответствующие правилам русской орфографии: с. - страница; т.е. - то есть; т.д. - так далее; т.п. - тому подобное; и др. - и другие; в т.ч. - в том числе; пр. - прочие; т.к. - так как; г. - год; гг. - годы; мин. - минимальный; макс. - максимальный; шт. - штуки; св. - свыше; см. - смотри; включ. - включительно и др.

Оглавление

Введение.....	14
1 Литературный обзор	15
1.1 Полисахаридные реагенты в области добычи нефти и газа	15
1.2 Механизм растворения полисахаридных реагентов в воде.....	21
1.3 Методы повышения скорости растворения полисахаридных реагентов ...	24
1.3.1 Суспензионная форма полисахаридных реагентов.....	24
1.3.2 Полисахаридные реагенты с покрытиями.....	30
1.3.3 Сшитые полисахаридные реагенты	32
1.4 Выводы и постановка цели и задач исследования	34
2 Методики, приборы и оборудование экспериментальных исследований	36
2.1 Обоснование выбранных методик исследований.....	36
2.2 Системы промывочных жидкостей для исследования эффективности растворения полисахаридных реагентов	37
2.2.1 Пресная глинистая суспензия.....	37
2.2.2 Минерализованная полимерглинистая суспензия.....	38
2.2.3 Биополимерный безглинистый раствор	40
2.3 Методика испытания фильтрационных свойств промывочной жидкости	41
2.4 Методика измерения реологических параметров промывочной жидкости	41
2.5 Методика испытания стабильности суспензионной формы полисахаридных реагентов	43
3 Разработка суспензионной формы полисахаридных реагентов.....	45
4 Исследование модификации поверхности порошков полисахаридных реагентов	45
5 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение.....	46

5.1 Расчет продолжительности проведения исследования.....	46
5.1.1 Структура исследовательской работы.....	46
5.1.2 Трудоемкость выполнения исследовательской работы.....	47
5.1.3 График выполнения исследовательской работы	48
5.2 Бюджет научно-технического исследования (НТИ)	50
5.2.1 Материальные затраты на проведение НТИ	50
5.2.2 Затраты на специальное оборудование для проведения исследования	51
5.2.3 Затраты по основной заработной плате.....	52
5.2.4 Отчисления в государственные внебюджетные фонды	53
5.2.5 Амортизационные отчисления	54
5.2.6 Накладные расходы	55
5.2.7 Прочие расходы	55
5.2.8 Формирование бюджета исследования	56
5.3 Обоснование эффективности проекта	56
5.3.1 Оценка стоимости вариантов обработки.....	56
5.3.2 Анализ конкурентоспособности разработок.....	57
6 Социальная ответственность	60
6.1 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности	60
6.1.1 Специальные (характерные для рабочей зоны исследователя) правовые нормы трудового законодательства	60
6.1.2 Организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны исследователя	62
6.2 Профессиональная социальная безопасность	63
6.2.1 Анализ вредных и опасных факторов, которые может создать объект исследования	63

6.2.2 Анализ вредных и опасных факторов, которые могут возникнуть в лаборатории при проведении исследований.....	64
6.2.3 Обоснование мероприятий по защите исследователя от действия опасных и вредных факторов	68
6.3 Экологическая безопасность.....	70
6.3.1 Анализ влияния объекта исследования на окружающую среду	70
6.3.2 Анализ влияния процесса исследования на окружающую среду	71
6.3.3 Обоснование мероприятий по защите окружающей среды	71
6.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях	72
6.4.1 Анализ вероятных ЧС, которые может инициировать объект исследований	72
6.4.2 Анализ вероятных ЧС, которые могут возникнуть в лаборатории при проведении исследований	73
6.4.3 Обоснование мероприятий по предотвращению ЧС и разработка порядка действия в случае возникновения ЧС	73
Заключение	75
Список публикаций студента.....	77
Список использованных источников	78
Приложение А	85

Введение

Согласно статистическим данным центрального диспетчерского управления топливно-энергетического комплекса объемы проходки в эксплуатационном и разведочном бурении испытывают стабильный ежегодный прирост на 10% начиная с 2014 года. По последним доступным данным в 2017 году проходка составила приблизительно 28,5 млн м [1]. Исходя из этих данных можно ожидать дальнейшего роста объемов бурения.

Строительство скважин на нефть и газ в условиях не только российских и зарубежных месторождений не обходится без использования промывочных жидкостей. Промывочные жидкости, также называемые буровыми растворами, выполняют множество функций в скважине, к которым относятся охлаждение долота, вынос разрушенной горной породы, поддержание противодавления на продуктивный пласт и другие.

В состав современных промывочных жидкостей входит большое разнообразие реагентов. Из них особого внимания заслуживают полимерные реагенты, как наиболее часто используемые. Полимеры представляют собой цепочку повторяющихся или схожих групп атомов, называемых мономерами. При этом на рынке существует широкий ряд полимеров, предназначенных для выполнения различных функций, таких как регулирование реологических свойств, контроль показателя фильтрации, ингибирование, инкапсуляция, флокуляция и т.д.

Однако, несмотря на столь широкое распространение полимерных реагентов, в настоящее время имеются определенные проблемы их использования в полевых условиях.

1 Литературный обзор

1.1 Полисахаридные реагенты в области добычи нефти и газа

В сфере нефтегазодобычи полимеры могут быть использованы для выполнения множества различных задач. Например, для увеличения вязкости воды, используемой в системе поддержания пластового давления, для регулирования реологических свойств промывочных жидкостей в области бурения и ремонта скважин, в качестве флокулянтов и стабилизаторов, для увеличения несущей способности рабочей жидкости гидроразрыва пласта, для уменьшения турбулентного трения в потоке при транспорте нефти, для изоляции водопритоков и т.д. В зависимости от вида выполняемой операции используется определенный вид полимера, который может отличаться не только по химическому составу, но и по значению молекулярной массы.

Существуют различные способы классифицировать применяемые полимеры. Например, по химическому строению выделяют три класса:

- катионные (аминная группа);
- анионные (карбоксильная, сульфатная группы и т.д.);
- неионогенные (эфирная, амидная группы и т.д.).

Согласно этой классификации, класс полимера определяется типом группы, которая была присоединена к молекуле. Исходя из того, сколько было присоединено групп, и как они распределены по скелету, зависит поведение полимера в водном растворе.

В области бурения скважин классификация рассматривает полимеры по выполняемым в промывочной жидкости функциям. К этим функциям могут относиться контроль показателя фильтрации, регулирование вязкости, структурообразование и т.д. Зачастую один полимер может выполнять несколько функций.

Еще одна классификация рассматривает полимеры с точки зрения их происхождения. Выделяют полимеры:

- природные;

- модифицированные природные;
- синтетические.

Природные полимеры – полимеры, чей синтез происходит без участия человека. Их выделяют из источников растительного или животного происхождения. Химическая структура таких полимеров обычно более сложная, чем у синтетических, а также они имеют более высокую молекулярную массу. Примерами природных полимеров выступают гуаровая и ксантановая смолы (камеди).

Гуаровая смола производится из зерен бобовой культуры, эндосперм которой содержит примерно 40% смолы. Преимуществом этой смолы является то, что она не требует значительной обработки для применения. Обработка зерен включает в себя многоступенчатый помол и рассеивание. То есть производится выделение эндосперма путем удаления кожуры и зародыша с последующим тонким помолом.

Гуаровая камедь представляет собой неионогенный полисахарид, молекулярная масса которого составляет приблизительно 200 тыс. Структура каждого элементарного звена в макромолекуле содержит девять гидроксильных групп, которые являются реакционноспособными и позволяют химически модифицировать смолу. После осуществления реакции полимер по большей части сохраняет свою структуру, но его свойства изменяются в лучшую сторону [2].

Гуаровая смола имеет определенные ограничения при использовании. К ним относится относительно высокая склонность к деструкции микроорганизмами, поэтому при использовании гуаровой смолы при бурении необходимо добавлять в промывочную жидкость бактерициды или поддерживать высокое значение pH. Кроме того, она обладает низкой термостойкостью – при повышении температуры ее влияние на вязкость уменьшается, а при температуре выше 65 °C гуаровая камедь разлагается. Отмеченные выше недостатки являются существенными в основном только при использовании в бурении скважин.

Применение гуаровой смолы в настоящее время преимущественно заключается в приготовлении рабочих жидкостей для гидравлического разрыва пласта. Задача рабочих жидкостей заключается в доставке расклинивающего материала – проппанта – в зону обработки. При этом раствор полимера дополнительно обрабатывается сшивающими агентами для увеличения вязкости и несущей способности. В сфере бурения скважин гуаровая смола в малых концентрациях применяется в качестве флокулянта шлама, а также для регулирования вязкости промывочной жидкости.

Ксантановая камедь, хоть и относится к природным полимерам, получается искусственным путем в ходе ферментативного процесса конкретного вида бактерий. Полимер образуется в виде покрытия на теле бактерии в результате их действия на углеводы, его также называют внеклеточным микробным полисахаридом. Таким образом, этот полисахарид является продуктом их жизнедеятельности.

Основное применение ксантановой камеди заключается в придании водному раствору тиксотропных свойств. Т.е. вязкость водного раствора полимера в покое максимальная благодаря образующейся пространственной структуре. При возникновении сдвигового воздействия структура разрушается, и вязкость значительно уменьшается. При прекращении сдвигового воздействия структура и обусловленная ею вязкость восстанавливаются до первоначального уровня. Причем вязкость раствора может быть еще больше увеличена при введении ионов хлора, который образует поперечные связи между молекулами полимера [3].

Молекулярная масса молекулы ксантана по разным оценкам составляет от 2 до 5 млн. Структура молекулы ксантановой смолы включает пять колец, из которых два, идентичные по составу целлюлозе – основа, остальные – боковая цепочка, которая и придает ксантановой камеди способность увеличивать вязкость водных растворов. В покое между компонентами боковой цепочки образуются слабые водородные связи. Поскольку в результате формируется сложная пространственная сеть, именно водородные связи ответственны за

тиксотропные свойства. При возникновении сдвига силы притяжения уменьшаются и связи нарушаются, что приводит к снижению вязкости, тем не менее, в покое связи обратимо восстанавливаются.

Основной областью применения ксантановой смолы является ее применение в качестве структурообразующего компонента промывочных жидкостей. Этот полимер выгодно отличается от традиционно используемой бентонитовой глины, благодаря тому, что в этом случае промывочная жидкость содержит значительно меньшую концентрацию твердой фазы. От повсеместного применения его удерживает только высокая цена. Кроме того, ни один другой полимер не способен придавать водному раствору тиксотропные свойства в той же степени, что и ксантановая смола. Несмотря на увеличение вязкости, ксантан не приводит к значительному снижению показателя фильтрации, что обуславливает его совместное применение с реагентами-понижителями фильтрации. Также за счет отсутствия твердой фазы и, как следствие, негативного влияния на продуктивный пласт жидкости на основе ксантановой смолы могут быть использованы при заканчивании и ремонте скважин,

Ксантан хорошо гидратируется в пресной воде, но с увеличением концентрации солей, эта его способность снижается. Также этот полимер является достаточно термостойким и сохраняет свои свойства при температуре до 120°C. Однако ксантановая камедь в водном растворе, как и другие биополимеры, со временем деградирует.

Модифицированные природные полимеры, исходя из названия, представляют собой полимеры, которым с помощью химических преобразований придаются требуемые свойства.

Наиболее ярким примером природного модифицированного полимера является карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ). Природная целлюлоза не растворима в воде, следовательно, неприменима в сфере добычи нефти и газа. Для того, чтобы добиться растворимости, осуществляется реакция замещения. Макромолекула целлюлозы состоит из ангидроглюкозных колец, каждое из которых содержит три гидроксильные группы, способные к замещению.

Замещение гидроксильных групп обычно происходит неравномерно. Если бы во всех кольцах произошло бы замещение одной группы, то такая КМЦ имела бы степень замещения равную 1. Если бы все гидроксильные группы были замещены, то степень замещения равнялась бы 3. На практике у обычной КМЦ степень замещения достигает 0,7-0,8. Карбоксиметилцеллюлоза становится растворимой при степени замещения не ниже 0,45, далее с ростом этого показателя растворимость должна увеличиваться. Кроме того, на растворимость влияет равномерность замещения, что определяет качество получаемого реагента. На практике высокозамещенная Na-КМЦ растворяется хуже именно за счет быстрой гидратации наружного слоя частицы полимера. Более подробно механизм растворения полимеров будет рассмотрен в следующем разделе.

Важным фактором, определяющим свойства полимеров, выступает степень полимеризации, которая отражает количество повторений структурных элементов – мономеров – в полимерной цепи. От ее показателя зависят такие свойства получаемого раствора, как вязкость. Полимеры с высокой степенью полимеризации обладают большой молекулярной массой и придают водному раствору высокое значение вязкости. Степень полимеризации может изменяться в широком диапазоне от 500 до 2000, что позволяет получать различные реагенты с требуемыми характеристиками.

В настоящее время при бурении используют высокозамещенную карбоксиметилцеллюлозу – полианионную целлюлозу (ПАЦ). Считается, что карбоксиметилцеллюлоза называется полианионной, если ее степень замещения достигает 0,9, при этом у промышленно выпускаемых реагентов она обычно не превышает 1,1-1,3 [3, 4]. Кроме того, оценивается только средняя степень замещения из-за возникающей структурной неоднородности.

По сравнению с КМЦ ПАЦ обладает следующими преимуществами:

- более эффективно снижает показатель фильтрации;
- имеет более высокую термостойкость;
- отличается большей стойкостью при воздействии на нее солей одно- и двухвалентных металлов;

- придает буровому раствору оптимальные для выноса шлама свойства;
- более стойкая к биологической деструкции [4].

В зависимости от степени полимеризации ПАЦ выпускается преимущественно двух видов: высоковязкая и низковязкая. Соответственно, их область применения несколько отличается. Низковязкая полианионная целлюлоза эффективно снижает показатель фильтрации промывочной жидкости и практически не меняет ее реологические характеристики, высоковязкая, как следует из названия, увеличивает вязкость и одновременно сокращает фильтрацию.

Исходя из перечисленных преимуществ, ПАЦ может применяться в минерализованных системах промывочных жидкостей, в том числе в биополимерных, и в системах на основе морской воды. Этот реагент также обеспечивает стабилизацию стенок скважины, если бурение ведется в глинистых породах, благодаря созданию тонкой и малопроницаемой корки, которая может предотвращать поступление частиц твердой фазы в продуктивный пласт. Также за счет слабовыраженных анионных свойств ПАЦ инкапсулирует глинистые частицы, чем способствует сохранению свойств раствора.

Синтетические полимеры обычно производятся путем синтеза из нефтепродуктов. Их главная особенность в том, что они могут быть изготовлены в соответствии с текущими потребностями из отдельных составляющих, при этом спектр возможностей практически не ограничен.

Примером такого полимера может выступать частично гидролизированный полиакриламид. Он представляет собой сополимер полиакриламида и натриевого акрилата, а его конечные свойства зависят от соотношения компонентов. В настоящее время типичным соотношением является 70:30 (70% полиакриламида, 30% акрилата). Молекулярная масса промышленно выпускаемого гидролизованного полиакриламида достигает 20 млн.

За счет связей углерод-углерод, образующихся в результате полимеризации, этот сополимер отличается значительными

термостабильностью и стойкостью к бактериологическому разложению. Кроме за счет анионного характера полимер способен взаимодействовать с глинистыми частицами, а также проявляет чувствительность к солям жесткости.

Взаимодействие с глиной проявляется тем, что отрицательно заряженные карбоксил группы полимера присоединяются к положительно заряженным поверхностям глины, чем предотвращают их дальнейшее диспергирование. Похожее воздействие оказывается и на стенки скважины, сложенные глинистыми минералами, что приводит к формированию полимерного слоя, который дополнительно предотвращает набухание глин. Также наблюдается, что этот полимер способен обволакивать частицы шлама, способствуя увеличению эффективности системы очистки.

Чувствительность к солям жесткости связана с тем, что ионы кальция в растворе могут вступать в реакцию с отрицательно заряженными частями полимера, что делает их более недоступными для ингибирования глин. Кроме того, в определенных условиях за счет содержания кальция гидролизированный полиакриламид может выступать в качестве флокулянта, что приводит к осаждению твердой фазы и формированию осадка.

Гидролизированный полиакриламид применяется как ингибитор глин, как регулятор вязкости и как флокулянт. Может использоваться в промывочных жидкостях как на пресной, так и на морской воде. Однако, чем выше минерализация воды, тем большие количества полимера требуются для достижения сопоставимого эффекта.

Список применяемых полимеров не ограничивается теми, что были приведены выше. Объединяет полимеры то, что, как для реагентов, для них характерно особое поведение при введении в жидкость.

1.2 Механизм растворения полисахаридных реагентов в воде

Процесс растворения полимеров всегда вызывал больший интерес у научного сообщества. Все потому, что он имеет свои уникальные особенности, по сравнению с неполимерными материалами.

При растворении неполимерного материала в подходящем растворителе процесс начинается практически сразу и определяется только внешним сопротивлением массообмена через слой жидкости, непосредственно прилегающий к поверхности раздела растворитель-растворяемое вещество.

Для полимеров ситуация несколько отличается, поскольку растворение начинается не сразу. Размер молекул полимеров значительно превышает размер молекул растворителя. И именно этот факт приводит к появлению отличий в процессах растворения полимеров по сравнению с растворением низкомолекулярных соединений [5]. Весь процесс можно разделить на две стадии: стадию диффузии молекул растворителя в полимер и стадию «распутывания» или отрыва цепей. При этом формируется слоистая структура, состоящая из шести слоев. Кроме слоев незатронутого полимера и чистого растворителя, выделяются слои инфильтрации, твердый набухший, гелеобразный и жидкий, т.е. раствор полимера (рисунок 1). Слой инфильтрации непосредственно контактирует с незатронутым полимером. Частица полимера в своем обычном состоянии уже содержит некоторое количество пор и каналов, в которые могут проникнуть молекулы растворителя, с чего и начинается процесс диффузии. Следующий слой называется твердым набухшим, поскольку содержание молекул растворителя в нем еще недостаточно, чтобы вызвать подвижность молекул полимера. Затем следует гелеобразный слой, в котором молекулы полимера все еще имеют связи друг с другом, но они могут быть разрушены. И наконец слой раствора полимера, в который проникают молекулы из гелеобразного слоя [6].

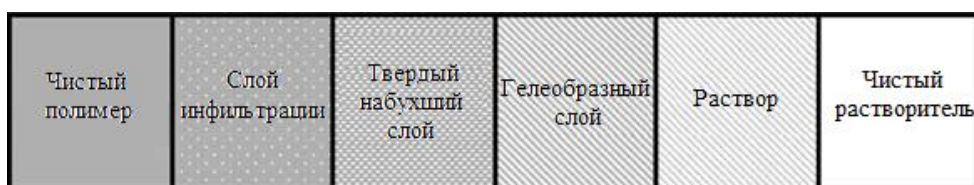


Рисунок 1 – Слоистая структура растворяющегося полимера

Перенос полимера в объем жидкости происходит следующим образом. Происходит односторонняя диффузия растворителя, что вызывает набухание

полимера и формирование вышеупомянутых слоев в полимерной частице. Объем частицы полимера при этом увеличивается, но не равняется сумме объемов растворителя и полимера. Это связано с явлением контракции, которое в данном случае обусловлено расположением молекул растворителя плотно между молекулами полимера. После того, как внутренние слои сформировались, из гелеобразного слоя начинается встречная диффузия молекул полимера в растворитель, что приводит к формированию слоя раствора полимера вокруг полимерной частицы. При этом, согласно теоретическим представлениям, возникает квазистационарное состояние, когда количество уходящего в раствор полимера уравнивает проникновение молекул растворителя и толщина гелеобразного слоя перестает увеличиваться. Таким образом, далее происходит только уменьшение размеров частицы полимера за счет диффузии молекул полимера в растворитель [7].

Описанные особенности поведения полимеров приводят к определенным проблемам при приготовлении промывочных жидкостей и рабочих жидкостей ГРП. В процессе растворения полимера лимитирующим процессом является проникновение молекул растворителя через гелеобразный слой, и это приводит к тому, что частицы полимера некоторое время пребывают в растворе. При этом, если полимер не был диспергирован при контакте с растворителем, т.е. поступил в форме комка или агломерата, то проникновение растворителя начнется только в те частицы полимера, которые находились на поверхности агломерата. Это приведет к формированию объединенной слоистой структуры, которая будет изолировать внутренние частицы от сольватирования, образуя своего рода барьер. Образующиеся слои в полимерной частице обладают большой прочностью, поэтому повторное диспергирование образовавшегося агломерата затруднено. Таким образом, эти структуры могут находиться в не растворившемся виде длительное время, до тех пор, пока в их внутреннюю часть не проникнет растворитель.

Для предотвращения перечисленных проблем необходимо обеспечить полное диспергирование полимера после добавления его в растворитель. Это достигается за счет замедления процесса гидратации следующими способами:

- созданием суспензий полимера;
- сшиванием молекул полимера;
- созданием твердых покрытий на поверхности частиц полимера.

Каждый из имеющихся вариантов имеет свои преимущества и недостатки, чем обуславливает применимость в своих индивидуальных ситуациях.

1.3 Методы повышения скорости растворения полисахаридных реагентов

1.3.1 Суспензионная форма полисахаридных реагентов

Суспензии полимеров являются двухфазной системой, где полимер – это твердая фаза, а жидкая фаза представлена подходящей органической или неорганической жидкостью. В результате предварительного диспергирования, частицы полимера оказываются разделены слоем инертной, т.е. не вызывающей набухания, жидкости, что приводит к полному диспергированию при попадании в воду. Пленка инертной жидкости на некоторое время предотвращает контакт полимера с растворителем, после чего смывается.

Основная проблема использования суспензий заключается в использовании большого количества инертной жидкости, поскольку для удобства использования суспензия должна быть текучей. Также эта жидкость может оказывать влияние на технологические свойства промывочных жидкостей.

Суспензии, как гетерогенные системы, характеризуются кинетической и агрегативной устойчивостью. Устойчивость в целом характеризует способность дисперсной системы сохранять равномерное распределение частиц во всем объеме жидкости.

Всякая суспензия седиментируется с некоторой скоростью, зависящей от степени дисперсности и других факторов. Кинетическая устойчивость проявляется в способности жидкости противостоять оседанию частиц дисперсной фазы. В приближенном виде кинетическую устойчивость дисперсных систем можно охарактеризовать с помощью формулы Стокса (1), которая выражает скорость оседания частиц:

$$v = \frac{2}{9} \cdot g \cdot r^2 \cdot \frac{\rho_{\text{т}} - \rho_{\text{ж}}}{\mu}, \quad (1)$$

где v – скорость оседания частиц, м/с;

g – ускорение свободного падения, м/с²;

r – радиус частиц, м;

$\rho_{\text{т}}$ – плотность дисперсной фазы, кг/м³;

$\rho_{\text{ж}}$ – плотность дисперсионной среды, кг/м³;

μ – вязкость среды, Па·с.

Согласно формуле Стокса, скорость седиментации прямо пропорциональна разности плотности дисперсной фазы и среды. В зависимости от их соотношения частицы дисперсной фазы могут оседать ($\rho_{\text{т}} > \rho_{\text{ж}}$) или всплывать ($\rho_{\text{ж}} < \rho_{\text{т}}$). Суспензия устойчива при равенстве плотностей $\rho_{\text{ж}} = \rho_{\text{т}}$.

Скорость оседания частиц обратно пропорциональна вязкости среды. Следовательно, система будет устойчивой, если в ее состав будут входить вязкие жидкости. Скорость седиментации прямо пропорциональна размеру частиц. Чтобы повысить устойчивость системы, необходимо уменьшить размер частиц.

Способность частиц дисперсной фазы противостоять слипанию (агрегации), принято называть агрегативной устойчивостью. Частицы могут оседать сами по себе, не слипаясь, в этом случае говорят об агрегативной устойчивости суспензии. Если частицы слипаются под воздействием молекулярных сил сцепления и образуют агрегаты, то говорят об агрегативной неустойчивости суспензии.

Таким образом, седиментационно неустойчивые суспензии могут быть агрегативно устойчивыми и агрегативно неустойчивыми [8].

Существует большое количество разработок, посвященных этой теме. Наиболее простой вариант приготовления суспензий подразумевает использование таких углеводородных жидкостей, как дизельное топливо и керосин. Суспензии как форма полимерных реагентов могут применяться не только в области приготовления буровых растворов, но и, например, при обработке воды для системы поддержания пластового давления. Для этих целей зачастую применяется полиакриламид (ПАА), который также при контакте с водой образует агломераты, исходя из чего было предложено суспендировать его в керосине [9]. Положительный результат применения такой суспензии заключается в возможности непрерывной подачи композиции в подготавливаемую воду. Тем не менее, ввиду низкой вязкости керосина, суспензия обладает низкой седиментационной стабильностью, таким образом длительное хранение невозможно.

В связи с низкой удерживающей способностью чистого дизельного топлива и керосина было предложена их комбинация с органоглиной для формирования тиксотропной структуры [10]. Седиментационная устойчивость в данном случае зависит от дисперсности порошка полимера и концентрации органоглины в буферной жидкости. К недостаткам этой композиции можно отнести тот факт, что удовлетворительная стабильность достигается только при высоких концентрациях органоглины до 8%, при этом также желательно добавление полярного активатора, содержащего метанол, который в свою очередь является высокотоксичной жидкостью. Кроме того, в случае наличия седиментации для этой суспензии характерно формирование плотной упаковки частиц полимера, которую в дальнейшем чрезвычайно трудно диспергировать вновь.

Поскольку основная идея приготовления суспензий подразумевает использование буферной жидкости, в которой суспендируемый полимер не набухает, было предложено использование насыщенных солевых водных растворов. В качестве такой соли были рассмотрены поливалентные соли аммония [11]. При увеличении концентрации этих солей в воде растворимость

полисахаридов уменьшается, таким образом можно достичь такой концентрации, при которой набухание полимера сводится к минимуму. С одной стороны, приведенный состав не содержит органического растворителя, но с другой, высокие концентрации солей могут негативно сказаться на технологических свойствах промывочных жидкостей. Кроме того, суспензия не содержит стабилизаторов, так что имеет низкую седиментационную стабильность.

Для повышения стабильности высококонцентрированного солевого раствора было рассмотрено добавление в состав суспензии глинистых материалов, таких как аттапульгит [12]. Рассматриваемые концентрации аттапульгита от 0,1 до 5%, что, согласно авторам, достаточно для придания седиментационной устойчивости. Однако, такая суспензия за счет высокой плотности по-прежнему может расслаиваться за счет всплытия частиц полимера на поверхность жидкости. Таким образом, достижение оптимального состава представляет собой нетривиальную и противоречивую задачу, с одной стороны – предотвращение набухания полимера, с другой – предотвращение разделения суспензии на отдельные фазы.

Существует мнение, что в качестве буферной жидкости может быть использована любая нерастворимая в воде жидкость, например, изопарафины, олефины, различные нефтяные фракции. Согласно авторам, это справедливо при наличии в композиции подходящей органоглины и суспендирующего агента, представляющего собой микроэмульсию [13]. Микроэмульсия в свою очередь представляет собой смесь поверхностно-активных веществ, кислоты, водорастворимой органической жидкости и воды. Данная композиция обладает высокой седиментационной устойчивостью в широком диапазоне температур, тем не менее имеет слишком сложный компонентный состав.

В связи с ужесточившимися правилами ведения буровых работ на морских платформах, а именно с появлением ограничения на сброс углеводородов в воду, возникла необходимость в поиске более экологически приемлемой буферной жидкости. Так было предложено использование в качестве жидкости носителя

белого медицинского масла, которое является очищенной фракцией нефти, получаемой после отгонки керосина [14]. Такое масло не токсично и биоразлагаемо. Для достижения стабильности в состав суспензии также включается органophilная глина и стабилизатор. Проблемой использования данной композиции является необходимость подбора органоглины, способной диспергироваться в среде, не содержащей ароматических углеводородов. Кроме того, дополнительным препятствием на пути использования данного состава является высокая стоимость белого масла.

Поскольку наличие глины в составе некоторых конечных продуктов недопустимо, было предложено использование маслорастворимых смол для придания псевдопластичных свойств изопарафинам – основе суспензии [15]. Под маслорастворимыми смолами подразумеваются сополимеры стирола, полистирол, сополимеры этилена с пропиленом, а также их блок сополимеры. Получаемая суспензия обладает высокой седиментационной устойчивостью благодаря прочности образующегося геля. Недостатком композиции является то, что содержание смол в готовой суспензии может достигать 10%, соответственно увеличивая стоимость готового продукта.

В качестве буферной жидкости неоднократно предлагались к использованию водорастворимые полиолы. В наиболее ранних случаях стабильности суспензии не придавали большого значения, поэтому было предложено использовать разные соотношения полимера к буферной жидкости – двух- и трехатомных спиртам, начиная от 2,5:1 и заканчивая 1:4 [16]. То есть в первом случае композиция представляла собой лишь незначительно смоченный полимер, а во втором суспензию. Такой подход обеспечивал создание пленки на частицах полимера, которая способствовала лучшему диспергированию, но практическое использование такого состава после длительного хранения было затруднено за счет отсутствия текучести в первом крайнем случае и седиментации частиц полимера во втором.

Затем для суспендирования была предложена простая смесь пропиленгликоля, полипропиленгликоля, эфира пропиленгликоля и воды [17].

Данная композиция предлагалась для диспергирования только гидроксиэтилцеллюлозы (ГЭЦ), которая не слишком распространена при бурении скважин в условиях российских месторождений. Кроме того, полученная композиция не обладает высокой стабильностью во времени. В более поздних версиях для увеличения стабильности системы предлагалось использование пропиленгликоля, загущенного органоглиной и полимерами, с добавлением поверхностно-активных веществ [18]. Проблемой данной смеси выступала необходимость тщательного подбора органоглины или введение дополнительного компонента – одноатомного спирта в виде полярного активатора. При этом даже введение активатора не гарантирует стабильности суспензии и требует дополнительных испытаний. Суспензия с оптимально подобранным составом обладает удовлетворительной седиментационной стабильностью, но за счет чрезмерно высокой вязкости ее использование затруднено. Также за счет высокой вязкости существенно ограничивается допустимое количество полимерного реагента в композиции.

Для стабилизации суспензий, содержащих в качестве буферной жидкости многоатомные спирты, предложено использовать тонкодисперсный диоксид кремния, а также полимеры, способные растворяться в таких спиртах [19]. В качестве суспендируемого полимера указываются только катионные полисахариды, например, катионный гидроксипропил гуар. Содержание стабилизаторов, при котором достигается стабильность суспензии, не превышает 3%, однако вязкость получаемых суспензий не обеспечивает удобства при приготовлении промывочных жидкостей.

Существует отличный способ приготовления суспензий, включающий использование полиэтиленгликоля как буферной жидкости и гидрогенизированного касторового масла (касторового воска) как стабилизатора [20]. Однако в качестве диспергируемого вещества рассматриваются только неполимерные вещества. Кроме того, стабильность приведенного состава зависит от химической природы диспергируемого вещества (оксид, соль и др.), притом в большинстве случаев наблюдается отсутствие седиментационной

устойчивости с формированием плотного осадка «hard pack», который требует значительных усилий для повторного диспергирования.

1.3.2 Полисахаридные реагенты с покрытиями

Покрытия на поверхности частиц полимера оказывают различное влияние на растворение. Одни покрытия создают гидрофобную оболочку, которая препятствует контакту полимера с водой. Следовательно, покрывающие вещества должны обладать поверхностно-активными свойствами. Другие создают нерастворимый или малорастворимый в воде экран, который откладывает во времени сольватацию полимерного реагента. Отдельная группа покрытий по замыслу авторов не должна иметь существенной связи с частицами полимера и таким образом выступать в роли «спейсера» – вещества, создающего дополнительное пространство между частицами полимера. При попадании в воду это вещество сразу смывается, но его наличия между частицами полимера достаточно, чтобы исключить контакт между частицами полимера.

Существует способ обработки, по существу относящийся к первому направлению, который включает в себя покрытие водорастворимого порошкообразного полимера мелкодисперсным порошком диспергатора – жирной кислотой или солью жирной кислоты [21]. Согласно авторам, такая обработка замедляет процесс набухания полимера за счет наличия на его поверхности слоя малорастворимого или нерастворимого в воде вещества. Допускается любой механический способ нанесения диспергатора на поверхность полимера, предпочтение отдается простому встряхиванию и перемешиванию. Благодаря тому факту, что предложенные вещества практически нерастворимы в воде, можно предположить, что они будут играть роль инертной фазы в технологических жидкостях, не слишком влияя на технологические свойства. Имея высокую степень дисперсности, диспергатор распределяется в объеме полимера и частично или полностью покрывает поверхность его частиц. Отсюда возникает недостаток предложенного способа обработки: с увеличением дисперсности полимера увеличивается площадь

поверхности его частиц, следовательно, для наиболее полного их покрытия необходимо увеличивать дисперсность диспергатора или его концентрацию в конечном составе.

Кроме того, определенные соли стеариновой кислоты, такие как стеараты магния и кальция, считаются наиболее подходящими к применению как наименее вредные с точки зрения влияния на человеческий организм [22]. Также по мнению авторов, эти соли могут быть применены в качестве диспергаторов к самому широкому кругу различных полисахаридов, например, эфиры целлюлозы, модифицированные и природные крахмалы и смолы, протеины и т.д. Указывается также, что слишком высокие концентрации солей жирных кислот могут привести к худшей растворимости полимеров в воде. Такой эффект может наблюдаться при концентрации соли жирной кислоты более 50%. Более того достижение таких концентраций нецелесообразно с экономической точки зрения.

Для создания покрытий могут использоваться не только жирные кислоты и их производные. Так по аналогии с физическими свойствами жирных кислот было предложено использовать гидрофобные полимеры и сополимеры [23]. При создании такого покрытия обрабатываемый полимер приобретает гидрофобные свойства. В результате покрытие препятствует доступу воды к поверхности вододиспергируемого полимера. Но так как оно имеет только адгезионный характер связи с обработанным полимером, со временем гидрофильные свойства возвращаются, и полимер гидратируется в полной мере. Этого времени может быть достаточно, чтобы полимер полностью диспергировался без образования агрегатов. За счет гидрофобных свойств покрывающий полимер может быть растворен в неполярных растворителях, таких как ацетон, метанол и др., на чем и основан метод обработки. Выбранный гидрофобный полимер растворяется в неполярном растворителе, куда в дальнейшем вносится обрабатываемый полимер. Затем растворитель удаляется любым доступным методом, который не влияет на свойства конечного продукта, например, вакуумной сушкой. К недостаткам этого способа обработки относится тот факт, что не все полимеры

подходят для него, что требует дополнительных исследований по подбору компонентов. Кроме того, использование в процессе растворителя приводит к удорожанию конечного продукта или за счет неустранимых потерь растворителя, или за счет энергозатрат при осуществлении регенерации. Альтернативный вариант предлагает сухое смешивание компонентов, что в обязательном порядке сказывается в худшую сторону на качестве конечного продукта из-за отсутствия равномерного распределения обрабатываемого вещества.

1.3.3 Сшитые полисахаридные реагенты

Сшивание молекул полимера до гидратирования может способствовать увеличению его скорости растворения. Несмотря на то, что сшивание приводит к существенному замедлению растворения полимера, общий эффект может проявляться в уменьшении времени, затрачиваемого на растворение. Это связано с тем, что сшивание полимера в этом случае осуществляется только по поверхности полимерной частицы. Таким образом, замедленное растворение поверхности позволяет частицам полимера полностью диспергироваться. Затем после растворения внешнего сшитого слоя начинается интенсивное увеличение вязкости раствора за счет растворения оставшейся части частицы. В основном сшиванию подвергаются те полимеры, что содержат в своем составе ненасыщенную (двойную) связь или гидроксильную группу (анионные полимеры).

Для сшивания молекул полимера могут быть использованы разнообразные компоненты, например, соли алюминия [24]. Особенностью данного способа является возможность регулирования скорости разрушения сшивающих связей с помощью особого класса соединений – хелатов, в предложенном варианте используются те соединения, которые способны реагировать с алюминием, например, гексаметилфосфат натрия. Также допустимо регулировать скорость разрушения связей с помощью жирных кислот. К недостатку данного способа можно отнести тот факт, что

концентрация хелатного соединения может достигать 25% от массы полимера, что снижает массу действующего вещества.

Существует метод сшивания молекул полимера с помощью специально подобранного сшивателя N,N'-Methylenebisacrylamide [25]. Кроме того, в случае применения данного вещества возможно проведение реакции сшивания еще на этапе производства полимерного реагента, что приводит к увеличению качества получаемого полимера. А именно увеличивается вязкость получаемой промывочной жидкости, улучшается стойкость полимера к солевой агрессии и уменьшается показатель фильтрации. Данный сшиватель был разработан для сшивания полиакриламида, для сшивания производных целлюлозы необходимо поддерживать определенные реакционные условия, что усложняет его применение. Кроме того, этот сшиватель отличается высокой стоимостью, которая может составлять до 50% от стоимости обрабатываемого полимера.

Разработан метод сшивания молекул полимера при помощи смеси соединений метакрилата с аморфным наноразмерным кремнием [26]. Использование данного сшивателя существенно увеличивает эффективность применения полимеров, в частности полианионной целлюлозы, в средах с высокими концентрациями солей. Также улучшаются и другие характеристики полимера, такие как вязкость водного раствора и скорость набухания. Тем не менее, использование предложенного метода затруднено ввиду сложности (температуры до 110°C) и длительности (до 50 часов) технологического процесса сшивания.

Существует метод сшивания молекул полимера с использованием диальдегидов [27]. В случае применения диальдегидов, сшивание полимера происходит по гидроксильным группам. Согласно авторам, для обработки порошкообразного полимера он должен выдерживаться в контакте со сшивателем в течение не менее 12 часов при температуре не менее 60°C. После чего диальдегид должен удаляться. Полученный модифицированный полимер при добавлении в воду отличается большой задержкой во времени перед началом гидратации, что позволяет ему наиболее полно диспергироваться.

1.4 Выводы и постановка цели и задач исследования

Таким образом, агломераты, формирующиеся из полимерных реагентов, представляют собой проблему во многих областях промышленности. За счет чего существует большое разнообразие методов для предотвращения этого явления, и все они применимы в ограниченном кругу задач. Кроме того, для агломератов существует специализированный термин «рыбий глаз» или «fish eye».

Рассмотренные варианты суспензий полимерных реагентов предлагаются к применению в основном в целлюлозно-бумажной промышленности, при производстве глянцевой бумаги [28], в лакокрасочной промышленности для придания краскам необходимых реологических характеристик и в фармацевтической промышленности при создании лекарственных средств с более быстрой усвояемостью [29]. Гораздо реже такая форма полимерных реагентов используется в сфере нефте- и газодобычи, например, при приготовлении промывочных жидкостей, тампонажных жидкостей и жидкостей заканчивания.

В свою очередь полимерные реагенты с покрытиями практически не описываются как реагенты для промывочных жидкостей, а находят применение в пищевой и лакокрасочной промышленности. Область применения подобных модифицированных полимерных реагентов определяется в данном случае материалом покрытия. В случае применения их в области бурения необходимо отслеживать наличие влияния материала покрытия на технологические свойства промывочной жидкости.

Сшитые полимерные реагенты находят применение повсеместно, в том числе и в сфере бурения скважин. Кроме подбора сшивающего агента необходимо также оптимизировать состав и способ модифицирования для достижения максимальной экономической эффективности.

Применение необработанных полимеров должно осуществляться с соблюдением определенных правил для минимизации образования агломератов.

Например, каждый производитель устанавливает определенную скорость ввода полимерного реагента, которая варьируется от 5 до 20 мин на мешок. Несоблюдение этих требований способно привести к значительным проблемам не только на поверхности, но и в скважине.

На поверхности формирование агломератов приводит к увеличению времени приготовления требуемой промывочной жидкости, а также к потерям полимерного реагента за счет его налипания на оборудование. Кроме того, не растворившийся полимер способен забивать сита и фильтры, приводить к частичному или полному закупориванию гидравлических линий.

При попадании агломератов полимерного реагента в скважину они могут приводить к закупориванию перфорационных отверстий, фильтров-хвостовиков, к нарушению проницаемости гравийных фильтров. Кроме того, они способны нарушать проницаемость призабойной зоны пласта, при этом их удаление представляет серьезную проблему.

Таким образом, актуальность данной темы не вызывает сомнений. Решение проблемы формирования агломератов в целом положительно скажется на процессах бурения, заканчивания и ремонта скважин.

Исходя из вышесказанного была сформулирована цель исследования: разработать методы модифицирования полимерных реагентов и исследовать эффективность их применения в промывочных жидкостях для бурения скважин.

Для осуществления поставленной цели были сформулированы следующие задачи:

1. разработать методы модифицирования полимерных реагентов, обеспечивающие применимость конечного продукта в сфере бурения скважин;
2. получить образцы модифицированных полимерных реагентов, обладающих повышенной эффективностью растворения;
3. разработать методики исследования процессов растворения полимерных реагентов в промывочных жидкостях для бурения скважин;
4. исследовать полученные модифицированные образцы полимерных реагентов в системах промывочных жидкостей.

2 Методики, приборы и оборудование экспериментальных исследований

2.1 Обоснование выбранных методик исследований

Ввиду специфических свойств каждого из получаемых модифицированных полимерных реагентов для испытаний используются различные методики.

Испытание суспензионной формы полимерных реагентов предложено проводить, используя различные системы модельных промывочных жидкостей: пресную глинистую, минерализованную полимерглинистую и биополимерную безглинистую. Это связано с тем, что в составе такой формы реагента содержится большое количество дополнительных компонентов, таких как буферная жидкость, стабилизаторы и вспомогательные вещества. Причем содержание этих компонентов составляет более половины от массы вводимой суспензии, следовательно, имеется вероятность того, что эти компоненты окажут значительное влияние на свойства промывочной жидкости.

Полимерные реагенты, модифицированные покрытиями или сшиванием, было предложено испытывать только в минерализованной модельной промывочной жидкости. Это вызвано низким содержанием дополнительных компонентов в полимерных реагентах, а также тем, что в высокоминерализованной водной среде растворение полимера является более трудоемким процессом. Таким образом, можно утверждать, что, если полимерный реагент способен быстро растворяться в такой среде, не образуя агломератов, то он будет также эффективен в других средах с меньшим содержанием солей.

В качестве основного контролируемого параметра в рамках данного исследования выступает показатель фильтрации промывочной жидкости. Это связано с тем, что показатель фильтрации напрямую зависит от количества растворившегося в воде полимера и практически не зависит от наличия в буровом растворе агломератов. Вязкость в данном случае является менее

предпочтительным параметром для контроля, поскольку при ее измерении могут возникать значительные погрешности при попадании агломератов в пространство между ротором и бобом ротационного вискозиметра. Более того, полное удаление агломератов из промывочной жидкости труднореализуемо, поскольку за счет высокой вязкости жидкости пропускание через сито может занять слишком много времени и привести к недостоверным выводам о количестве растворившегося за заданный промежуток времени полимера.

Для суспензионной формы и сшитых полимерных реагентов исследование вязкости водного раствора допустимо ввиду того, что вязкость может быть измерена без дополнительной погрешности или ошибок. Это связано с тем, что обе формы реагентов практически не образуют агломератов, хотя ход процесса растворения у них совершенно разный.

Для суспензионной формы полимерных реагентов необходимо проведение дополнительных испытаний, связанных с исследованием их седиментационной стабильности, потому что от этого свойства зависит их потенциальная применимость при бурении скважин. Если суспензия нестабильна, то взвешенный полимер выпадает в осадок, формируя плотную упаковку, также называемую «hard pack». Необходимо добиться такой стабильности суспензии, при которой жидкость не будет отделяться совсем или будет формироваться рыхлая упаковка («soft pack»).

2.2 Системы промывочных жидкостей для исследования эффективности растворения полисахаридных реагентов

2.2.1 Пресная глинистая суспензия

Готовят раствор щелочи, в цилиндрическом стакане объёмом 1000 см³, наливают необходимое количество дистиллированной воды, добавляют 0,05% каустической соды и перемешивают со скоростью 1000 об/мин на верхнеприводной мешалке в течение $1 \pm 0,1$ мин. Далее добавляют в перемешиваемый щелочной раствор 4% глины (ПБМБ) и перемешивают в течение $15 \pm 0,1$ мин на верхнеприводной мешалке 1000 об/мин. После

перемешивания в течение $10 \pm 0,1$ мин, извлекают емкость из мешалки и очищают ее стенки шпателем для удаления глины, прилипшей к стенкам стакана, а также и к лопастям мешалки. Контролируют, чтобы весь материал, был перемещен в суспензию. Снова помещают емкость в мешалку и продолжают перемешивание в течение еще $5 \pm 0,1$ мин со скоростью 1000 об/мин. После перемешивания выдерживают суспензию в течение не менее чем 16 ч в запечатанной или закрытой емкости при температуре 25 ± 1 °С. Основные технологические параметры приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Основные технологические параметры глинистой ПЖ

Показатель фильтрации за 30 мин, мл	Пластическая вязкость, сПз	Динамическое напряжение сдвига, фунт/100 фут ²	Эффективная вязкость, сПз
27	3	6	6

По истечении не менее 16 ч выдержанную суспензию перемешивают в течение $5 \pm 0,1$ мин со скоростью 1000 об/мин. Разделяют на порции по 500 г. Далее порцию перемешивают со скоростью 1000 об/мин. на верхнеприводной мешалке в течение $1 \pm 0,1$ мин. Затем снижают скорость вращения мешалки до такой степени, чтобы в перемешиваемой жидкости образовалась воронка, но лопасти мешалки оставались покрытыми жидкостью, чтобы избежать налипания частиц полимера на лопасти. Далее одновременно вводят исследуемый полимер в концентрации 0,5% от массы порции суспензии и перемешивают со скоростью 1000 об/мин в течение заданного времени, предусмотренного методикой, а именно в течение 5, 10, 15 и 30 мин.

2.2.2 Минерализованная полимерглинистая суспензия

Готовят раствор щелочи, в цилиндрическом стакане объёмом 1000 см³, наливают необходимое количество дистиллированной воды, добавляют 0,1% каустической соды и перемешивают со скоростью 1000 об/мин на верхнеприводной мешалке в течение $1 \pm 0,1$ мин. Далее добавляют в перемешиваемый щелочной раствор 7% глины (ПБМБ) и перемешивают в течение $15 \pm 0,1$ мин на верхнеприводной мешалке со скоростью 1000 об/мин.

Не выключая мешалку, в стакан с суспензией добавляют 1% CaCl₂ и 31,1% NaCl. Перемешивают в течение $10 \pm 0,1$ мин со скоростью 1000 об/мин. Далее добавляют полимер полиакриламид в количестве 0,4% от массы получившейся суспензии и перемешивают в течение $10 \pm 0,1$ мин со скоростью 1000 об/мин. После перемешивания в течение $10 \pm 0,1$ мин, извлекают емкость из мешалки и очищают ее стенки шпателем для удаления глины и полимера, прилипших к стенкам стакана, а также и к лопалям мешалки. Контролируют, чтобы весь материал, был перемещен в суспензию. Снова помещают емкость в мешалку и продолжают перемешивание в течение еще $5 \pm 0,1$ мин со скоростью 1000 об/мин. После перемешивания выдерживают суспензию в течение не менее чем 16 ч в запечатанной или закрытой емкости при температуре 25 ± 1 °C. Основные технологические параметры приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Основные технологические параметры минерализованной полимерглинистой ПЖ

Показатель фильтрации за 30 мин, мл	Пластическая вязкость, сПз	Динамическое напряжение сдвига, фунт/100 фут ²	Эффективная вязкость, сПз
83	7,5	6	10,5

По истечении не менее 16 ч выдержанную суспензию перемешивают в течение $5 \pm 0,1$ мин со скоростью 1000 об/мин. Разделяют на порции по 500 г. Далее порцию перемешивают со скоростью 1000 об/мин на верхнеприводной мешалке в течение $1 \pm 0,1$ мин. Затем снижают скорость вращения мешалки до такой степени, чтобы в перемешиваемой жидкости образовалась воронка, но лопасти мешалки оставались покрытыми жидкостью, чтобы избежать налипания частиц полимера на лопасти. Далее одновременно вводят исследуемый полимер в концентрации 0,5% от массы порции суспензии и перемешивают со скоростью 1000 об/мин в течение заданного времени, предусмотренного методикой, а именно в течение 5, 10, 15 и 30 мин.

2.2.3 Биополимерный безглинистый раствор

Готовят раствор щелочи, в цилиндрическом стакане объёмом 1000 см³, наливают необходимое количество дистиллированной воды, добавляют 0,05% каустической соды и перемешивают со скоростью 1000 об/мин на верхнеприводной мешалке в течение 1 мин. Далее добавляют в перемешиваемый щелочной раствор 8% KCl и перемешивают в течение $5 \pm 0,1$ мин на верхнеприводной мешалке 1000 об/мин. Далее добавляют полимер ксантановую смолу в количестве 0,3% и перемешивают в течение $30 \pm 0,1$ мин со скоростью 1000 об/мин. Затем в получившийся раствор добавляют 8% мраморной крошки и перемешивают в течение $10 \pm 0,1$ мин со скоростью 1000 об/мин. После перемешивания выдерживают суспензию в течение не менее чем 16 ч в запечатанной или закрытой емкости при температуре 25 ± 1 °С. Основные технологические параметры приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Основные технологические параметры биополимерной безглинистой промывПЖ

Показатель фильтрации за 30 мин, мл	Пластическая вязкость, сПз	Динамическое напряжение сдвига, фунт/100 фут ²	Эффективная вязкость, сПз
25	8	9	12,5

По истечении не менее 16 ч выдержанную суспензию перемешивают в течение $5 \pm 0,1$ мин со скоростью 1000 об/мин. Разделяют на порции по 500 г. Далее порцию перемешивают со скоростью 1000 об/мин на верхнеприводной мешалке в течение $1 \pm 0,1$ мин. Затем снижают скорость вращения мешалки до такой степени, чтобы в перемешиваемой жидкости образовалась воронка, но лопасти мешалки оставались покрытыми жидкостью, чтобы избежать налипания частиц полимера на лопасти. Далее одновременно вводят исследуемый полимер в концентрации 0,5 % от массы порции суспензии и перемешивают со скоростью 1000 об/мин в течение заданного времени, предусмотренного методикой, а именно в течение 5, 10, 15 и 30 мин.

2.3 Методика испытания фильтрационных свойств промывочной жидкости

Определение показателя фильтрации выполняется следующим образом. Готовят модельный буровой раствор согласно приведенным методикам. Собирают ячейку фильтр-пресса OFITE низкого давления следующим образом: крышка основания, резиновая прокладка, сетчатый элемент, 1 лист сухой фильтровальной бумаги (OFITE Whatman N 50 или бумага фильтровальная «синяя лента»), резиновая прокладка, корпус камеры. Заполняют собранную ячейку пробой бурового раствора, так что бы до верхнего края оставалось примерно 13 мм, а патрубок отвода фильтрата в это время должен быть перекрыт пальцем. Далее ячейку помещают в каркас и закрепляют Т-образным винтом. Закрывают обратный клапан, заблаговременно подставив под патрубок отвода фильтрата чистый, сухой мерный цилиндр. Устанавливают регулятор в положение, обеспечивающее создание давления в 100 ± 5 psi, что эквивалентно 690 ± 35 кПа, в течение 15-секундного или более короткого промежутка времени, при этом отсчет времени начала испытания начинают с момента исходной опрессовки камеры. По истечении 7,5 и 30 мин проводят измерение объема собранного фильтрата. Через 30 мин после начала испытания перекрывают ток воздуха через регулятор давления и осторожно открывают обратный клапан. Записывают объем собранного фильтрата в см^3 точностью до $1/10 \text{ см}^3$ [30].

2.4 Методика измерения реологических параметров промывочной жидкости

Определение реологических параметров с помощью вискозиметра OFITE 800 осуществляется следующим образом. В чашу прибора наливают буровой раствор до отметки на ее внутренней поверхности и устанавливают ее на подставку прибора так, чтобы уровень раствора совпадал с отметкой на роторе. Устанавливают переключатель скорости на вискозиметре в положение «STIR» и перемешивают буровой раствор несколько секунд. Далее переводят

переключатель скорости в положение «600» и фиксируют максимальное отклонение стрелки. Затем переводят переключатель скорости в положение «300» и фиксируют максимальное отклонение стрелки. Далее вычисляются параметры реологической модели: пластическая вязкость (ПВ или PV) и динамическое напряжение сдвига (ДНС или YP).

Пластическая вязкость вычисляется по формуле (2):

$$PV = 600 \text{ об/мин} - 300 \text{ об/мин}, \quad (2)$$

где PV – пластическая вязкость, сПз;

600 об/мин и 300 об/мин – значения ротационного вискозиметра OFITE 800 в положении «600» и «300».

Динамическое напряжение сдвига вычисляют по формуле (3):

$$YP = 300 \text{ об/мин} - PV, \quad (3)$$

где YP – динамическое напряжение сдвига, фунт/100 фут².

Для исследования скорости растворения сшитых полимерных реагентов наиболее показательным будет использование вязкости в качестве контролируемого параметра. Измерение вязкости производится на ротационном вискозиметре OFITE 900 с применением специализированного программного обеспечения (ПО) ORCADA. ПО позволяет в автоматическом режиме производить замер вязкости через равные промежутки времени и сохранять результат. Для проведения исследования используется 1% раствор сшитого полимера в пресной воде. Масса полимера в этом случае берется исходя из массы воды. После введения в воду полимер вручную перемешивается в течение 10 с в стакане до образования однородной суспензии. После чего полученная суспензия помещается в стакан вискозиметра, при этом объем суспензии должен быть таким, чтобы уровень жидкости в стакане достигал специальных отметок на внутренней поверхности стакана. Объем суспензии может варьироваться в зависимости от используемого стакана, достигая 400 мл. Далее стакан с жидкостью помещается на столик вискозиметра, при этом ножки на дне стакана должны попасть в отверстия в столике и тем самым зафиксировать стакан, предотвращая его вращение. Затем столик поднимается до уровня, когда

поверхность жидкости совпадет с риской на внешней поверхности ротора. В ПО ORCADA предварительно создается программа исследования, где указывается частота вращения ротора и количество измерений. Частота вращения ротора в проведенном эксперименте была фиксированной и составляла 300 об/мин. Количество измерений было выбрано таким образом, чтобы суммарное время исследования составляло $1 \pm 0,05$ ч. После запуска программы начинается замер вязкости и напряжения сдвига с одновременным построением графика зависимости всех регистрируемых параметров от времени.

2.5 Методика испытания стабильности суспензионной формы полисахаридных реагентов

Для суспензий, как для гетерогенных систем, характерно разделение фаз с появлением видимой границы раздела.

Испытание стабильности суспензионной формы полимеров заключается в приготовлении суспензии с массовой долей полимера 33%. Приготовленная суспензия помещается в чистый сухой мерный цилиндр со шкалой, проградуированной до 10 мл и ценой деления 0,2 мл, и оставляется в покое в течение заданного промежутка времени. Каждые 24 часа в течение 3 суток визуально определяется объем жидкости, свободной от полимера. Результат испытания записывается как доля свободной жидкости от всего объема суспензии.

Суспензия полимеров считается стабильной, если по истечении 72 ч объем свободной жидкости не превышает 25% от объема исходной суспензии. Суспензии, признанные стабильными по результатам 72 часового отстаивания, сохраняются для дальнейшего испытания стабильности и оставляются дополнительно на 7 суток с контролем количества отделившейся жидкости по истечении этого времени. Суспензии, признанные нестабильными, повторно перемешиваются для определения характера упаковки полимера. Если полимер представляет собой рыхлый осадок («soft pack»), который для повторного диспергирования не требует больших усилий, то суспензия признается

пригодной к использованию, несмотря на седиментационную нестабильность. После чего вновь диспергированная суспензия оставляется в покое на 10 суток с контролем количества отделившейся жидкости по истечении этого времени. Если отделившийся полимер представляет собой плотный осадок («hard pack»), не поддающийся быстрому диспергированию, то суспензия признается непригодной к использованию. Суспензии, отстоявшиеся в течение 10 суток, в обязательном порядке перемешиваются для определения характера упаковки осадка.

Для испытания несущей способности буферной жидкости проводится исследование ее реологического профиля на высокоточном ротационном вискозиметре Brookfield DV3T. Для этого готовится образец буферной жидкости объемом 10 мл и помещается в ячейку предварительно выставленного по уровню вискозиметра. Исходя из предполагаемой вязкости буферной жидкости или результатов предыдущих исследований выбирается подходящий размер шпинделя, причем таким образом, чтобы момент на шпинделе составлял в процессе измерения от 10 до 100% от максимального. Если момент при измерении превышает 100%, то необходимо выбрать шпиндель меньшего размера и повторить измерение. Затем шпиндель помещается в жидкость и запускается программа замера реологических параметров. Измерение производится в автоматическом режиме. Результат измерения представляет собой значения вязкости и напряжения сдвига при различных значениях скорости сдвига.

3 Разработка суспензионной формы полисахаридных реагентов

Из-за научной новизны информация данного раздела не публикуется.

4 Исследование модификации поверхности порошков полисахаридных реагентов

Из-за научной новизны информация данного раздела не публикуется.

5 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

5.1 Расчет продолжительности проведения исследования

5.1.1 Структура исследовательской работы

Для определения комплекса работ по исследованию способов повышения эффективности растворения полимерных реагентов необходимо:

- определить этапы исследования и составляющие их работы;
- определить ответственных за каждую работу в рамках этапов;
- определить затраты времени на каждую работу в рамках этапов;
- построить график проведения исследования.

Структура реализации научно-исследовательской работы представлена в таблице 10.

Таблица 10 – Перечень этапов, работ и распределение исполнителей

Этапы работ	№ раб.	Наименование работ	Исполнитель
Разработка задания на выполнение ВКР	1	Постановка цели и задач ВКР; формулирование темы работы и составление технического задания	Научный руководитель
Подготовительный этап	2	Анализ предполагаемой области исследования	Научный руководитель, специалист
	3	Определение основных этапов и количества участников	Научный руководитель, специалист
	4	Планирование сроков выполнения работ	Научный руководитель, специалист
	5	Подбор литературы, формирование литературного обзора	Специалист
Этап экспериментальных исследований	6	Приготовление и исследование стабильности суспензионной формы полимерных реагентов	Специалист
	7	Исследование суспензионной формы полимерных реагентов на модельных системах промывочных жидкостей	Специалист
	8	Модифицирование полимерных реагентов с помощью покрытий	Специалист
	9	Исследование полимерных реагентов с покрытиями на модельных системах промывочных жидкостей	Специалист

Продолжение таблицы 10

Этапы работ	№ раб.	Наименование работ	Исполнитель
Этап экспериментальных исследований	10	Модифицирование полимерных реагентов сшиванием	Специалист
	11	Исследование сшитых полимерных реагентов на модельных системах промывочных жидкостей	Специалист
Аналитический этап	12	Анализ полученных результатов, формирование выводов	Научный руководитель, специалист
Заключительный этап	13	Написание пояснительной записки ВКР	Специалист
	14	Защита ВКР	Специалист

5.1.2 Трудоемкость выполнения исследовательской работы

Поскольку затраты на оплату труда в сфере проведения исследований представляют одну из наибольших статей расхода, необходимо проводить тщательный подсчет и анализ трудозатрат каждого исполнителя.

Оценка трудоемкости выполнения работ производится с учетом ее вероятностной природы в связи с зависимостью от множества факторов, которые не представляется возможным полностью учесть. Единицей измерения трудоемкости являются человеко-дни и для их определения используется формула (4):

$$t_{ож\ i} = \frac{3t_{min\ i} + 2t_{max\ i}}{5}, \quad (4)$$

Где $t_{ож\ i}$ – ожидаемая трудоемкость выполнения соответствующей работы, чел.-дн;

$t_{min\ i}$ – минимально возможная трудоемкость выполнения соответствующей работы (оптимистическая оценка: в предположении наиболее благоприятного стечения обстоятельств), чел.-дн;

$t_{max\ i}$ – минимально возможная трудоемкость выполнения соответствующей работы (пессимистическая оценка: в предположении наиболее неблагоприятного стечения обстоятельств), чел.-дн;

Следующим шагом определяется продолжительность каждой работы, измеряемой в рабочих днях. При этом расчет производится с учетом выполнения одного вида работ несколькими исполнителями по формуле (5):

$$T_{pi} = \frac{t_{ож i}}{Ч_i}, \quad (5)$$

Где T_{pi} – продолжительность одной работы, раб. дн;

$Ч_i$ – численность исполнителей, выполняющих одну и ту же работу одновременно на данном этапе, чел.

5.1.3 График выполнения исследовательской работы

Для более наглядного представления последовательности работ в исследовании используется диаграмма Ганта. Эта диаграмма представляет собой горизонтальный ленточный график. Где работы, входящие в исследование, изображаются в виде отрезков, начало которого приходится на дату начала работы, а конец, соответственно, на дату завершения.

Поскольку временная шкала на диаграмме состоит из календарных дней, то продолжительной каждой работы необходимо перевести из рабочих дней в календарные по формуле (6):

$$T_{ki} = T_{pi} * k_{\text{кал}}, \quad (6)$$

T_{ki} – продолжительность выполнения соответствующей работы, кал. дн.;

$k_{\text{кал}}$ – коэффициент календарности.

Коэффициент календарности представляет собой пересчетный коэффициент, позволяющий оценить сколько календарных дней приходится на один рабочий день, определяется по формуле (7):

$$k_{\text{кал}} = \frac{T_{\text{кал}}}{T_{\text{кал}} - T_{\text{вых}}}, \quad (7)$$

Где $T_{\text{кал}}$ – количество календарных дней в году, дн.;

$T_{\text{вых}}$ – количество выходных дней в году, дн.;

Коэффициент календарности в 2019 году составляет $k_{\text{кал}} = 1,48$ (118 выходных дней).

Количество календарных дней, необходимых для выполнения каждой работы, представлено в таблице 11.

Таблица 11 – Временные показатели на проведение исследования

Наименование работы	Трудоемкость работ, чел.-дн.			Кол-во исп., чел.	Длительн. T_{pi} , раб. дн.	Длительн. T_{ki} , кал. дн.
	t_{min}	t_{max}	$t_{ож}$			
Постановка цели и задач; формулирование темы работы и составление технического задания	3	5	3,8	1	2,9	6
Анализ предполагаемой области исследования	5	7	5,8	2	0,7	5
Определение основных этапов и количества участников	1	2	1,4	2	1,7	2
Планирование сроков выполнения работ	3	4	3,4	2	23,8	3
Подбор литературы, формирование литературного обзора	21	28	23,8	1	13,8	36
Приготовление и исследование стабильности суспензионной формы полимерных реагентов	13	15	13,8	1	26,4	21
Исследование суспензионной формы полимерных реагентов на модельных системах промывочных жидкостей	24	30	26,4	1	8,8	40
Модифицирование полимерных реагентов с помощью покрытий	8	10	8,8	1	26,4	14
Исследование полимерных реагентов с покрытиями на модельных системах промывочных жидкостей	24	30	26,4	1	5,6	40
Модифицирование полимерных реагентов сшиванием	4	8	5,6	1	8,8	9
Исследование сшитых полимерных реагентов на модельных системах промывочных жидкостей	8	10	8,8	1	2,9	14
Анализ полученных результатов, формирование выводов	5	7	5,8	2	8,2	5
Написание пояснительной записки	7	10	8,2	1	1	13
Защита	1	1	1	1	1	2

Построенный план-график представлен на рисунке 19.

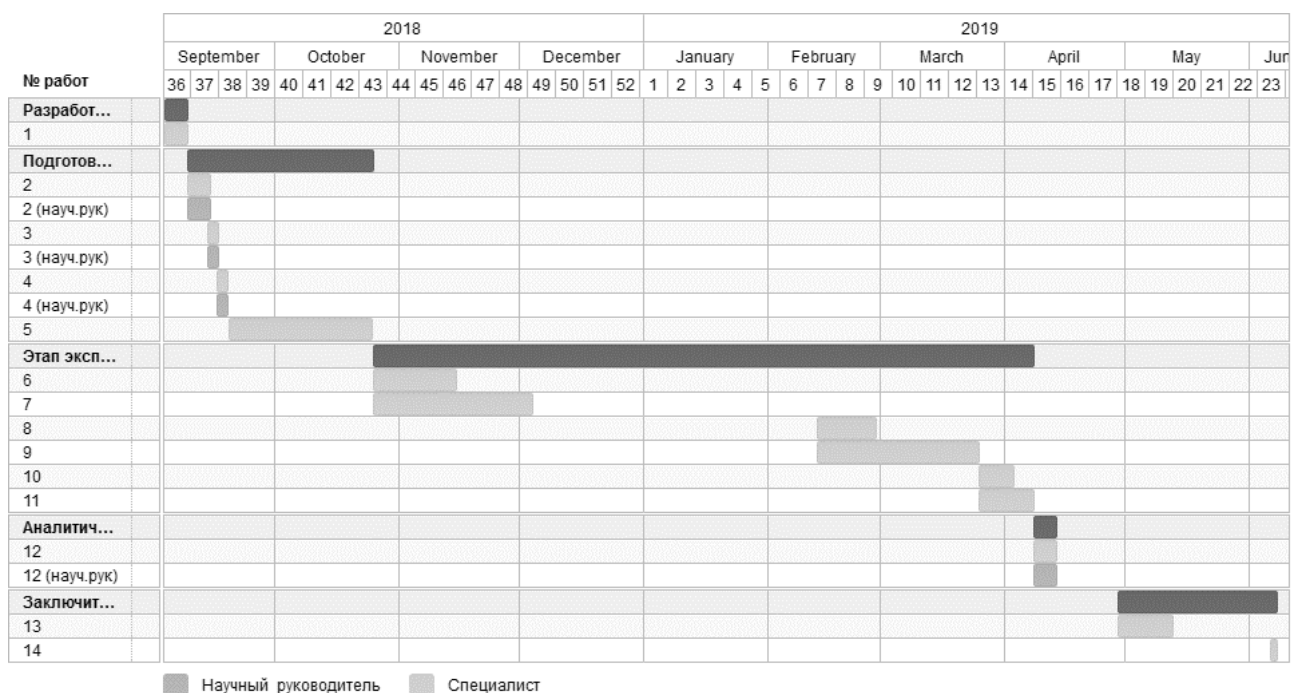


Рисунок 19 – Календарный план-график работ

5.2 Бюджет научно-технического исследования (НТИ)

5.2.1 Материальные затраты на проведение НТИ

Выполнение исследования и модификации полимерных реагентов сопряжено с использованием химических реагентов. Величина необходимых затрат рассчитывается по следующей формуле (8):

$$Z_m = \sum_{i=1}^m C_i * N_{\text{расх } i}, \quad (8)$$

где m – количество видов материальных ресурсов, применяемых в процессе выполнения научного исследования;

C_i – стоимость единицы i -го потребляемого материального ресурса (руб./шт.);

$N_{\text{расх } i}$ – кол-во материальных ресурсов i -го вида, требуемых для выполнения научного исследования (шт.).

Все необходимые материальные ресурсы, необходимые для разработки и исследования способов повышения эффективности растворения полисахаридных реагентов представлены в таблице 12.

Таблица 12 – Рассчитанные материальные затраты

Наименование материала	Ед. изм.	Кол-во	Цена за ед., руб.	Затраты на материал, руб.
Вода	м ³	2,0	40	80
Каустическая сода	кг	0,1	73	7,3
Бентонит	кг	5,5	14	77
Хлорид натрия	кг	20,0	20	400
Хлорид кальция	кг	0,7	101	70,7
Сайпан	кг	0,4	185	74
Ксантановая смола	кг	0,1	200	20
Мраморная крошка	кг	1,5	20	30
Хлорид калия	кг	1,5	110	165
Полимер 1	кг	0,1	160	16
Полимер 2	кг	0,1	180	18
Полимер 3	кг	0,5	180	90
Полимер 4	кг	0,1	150	15
Основа для суспензии 1	кг	0,15	65	9,75
Основа для суспензии 2	кг	0,3	50	15
Стабилизатор 1	кг	0,05	350	17,5
Стабилизатор 2	кг	0,1	90	9
Материал покрытия 1	кг	0,05	672	33,6
Материал покрытия 2	кг	0,05	550	27,5
Материал покрытия 3	кг	0,05	744	37,2
Материал покрытия 4	кг	0,05	300	15
Сшиватель	кг	0,02	250	5
Растворитель	кг	0,3	60	18
Итого				1251

Таким образом, стоимость приобретения материалов для проведения исследования составляет 1251 руб.

5.2.2 Затраты на специальное оборудование для проведения исследования

Затраты на специальное оборудование не требуются, поскольку данное исследование проводится в испытательной научно-инновационной лаборатории «Буровые промывочные и тампонажные растворы» Томского политехнического университета и все необходимое оборудование имеется в наличии.

5.2.3 Затраты по основной заработной плате

Время, отведенное на проведение научно-технического исследования, представлено в таблице 13. Руководитель оказывает информационную поддержку при проведении научных исследований каждый свой рабочий день, что следует учитывать при расчете заработной платы.

Таблица 13 – Продолжительность работ каждого исполнителя при проведении исследований

Показатели рабочего времени		Научный руководитель	Специалист
Календарное количество дней	С 03.09.2018 по 08.06.2019	278	
Количество нерабочих дней – выходные + праздничные дни + потери рабочего времени		96	
Продолжительность работ Т _р , выполняемых в период с 03.09.2018 по 08.06 2019 г., раб. дн.		123	119

Перед тем, как рассчитать основную заработную плату работников, задействованных в научно-техническом исследовании, требуется подсчитать их месячный должностной оклад. В данном проекте такими работниками являются научный руководитель и специалист.

Расчет месячного должностного оклада Z_m исполнителя производится по формуле (9):

$$Z_m = Z_{tc} * k_p, \quad (9)$$

где Z_{tc} – заработная плата согласно тарифной ставке, руб.;

k_p – районный коэффициент к заработной плате, для Томска составляет 1,3.

Рассчитанные месячные должностные оклады представлены в таблице 14.

Таблица 14 – Рассчитанные должностные месячные оклады

Исполнитель	Z_{tc} , руб.	Z_m , руб.
Научный руководитель	26300	34190
Специалист	17800	23140

Среднедневная заработная плата определяется согласно статье 139 трудового кодекса РФ по следующей формуле [42] (10):

$$З_{\text{дн}} = \frac{З_{\text{м}} * М}{F_{\text{д}}}, \quad (10)$$

Где М – количество месяцев работы без отпуска в течение года (при отпуске в 24 дн. М = 11,2 мес.; при отпуске в 48 дн. М = 10,4 мес.);

$F_{\text{д}}$ – действительный годовой фонд рабочего времени исполнителей (для научного руководителя и специалиста при отпуске в 48 дн. $F_{\text{д}} = 199$ раб. дн.) раб. дн.

Среднедневная заработная плата каждого исполнителя приведена в таблице 15.

Таблица 15 – Среднедневная заработная плата исполнителей

Исполнитель	Научный руководитель	Специалист
Среднедневная ЗП $З_{\text{дн}}$, руб.	1787	1209

Расчет основной заработной платы выполняется по формуле (11):

$$З_{\text{осн}} = З_{\text{дн}} * Т_{\text{р}}, \quad (11)$$

С учетом рассчитанной продолжительности работ для каждого исполнителя основная заработная плата приведена в таблице 16.

Таблица 16 – Основная заработная плата исполнителей в период с 03.07.2018 по 08.06.2019

Исполнитель	Научный руководитель	Специалист
Основная ЗП $З_{\text{осн}}$, руб.	219 801	143 871
Итого		363 672

5.2.4 Отчисления в государственные внебюджетные фонды

Данная статья расходов отражает обязательные отчисления по установленным законодательством РФ нормам в Фонд социального страхования (ФСС), Пенсионный фонд России (ПФР) и Федеральный фонд обязательного медицинского страхования (ФФОМС) от затрат на оплату труда работников.

Величина отчислений $З_{\text{внеб}}$ во внебюджетные фонды определяется исходя из формулы (12):

$$З_{\text{внеб}} = k_{\text{внеб}} * (З_{\text{осн}} + З_{\text{доп}}), \quad (12)$$

где $k_{\text{внеб}}$ – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды (пенсионный фонд, фонд обязательного медицинского страхования и пр.).

На основании пункта 1.1. ст. 284 Налогового кодекса РФ для учреждений, осуществляющих образовательную и научную деятельность по хозяйственному договору, ставка составляет 30% для страховых взносов и 2% для фонда социального страхования [43]. Результаты расчетов приведены в таблице 17.

Таблица 17 – Размер обязательных отчислений во внебюджетные фонды

Вид затрат	Руководитель	Специалист
Основная ЗП, руб.	219 801	143 871
Размер отчислений во внебюджетные фонды	66 380	43 449
Итого отчислений		109 829

5.2.5 Амортизационные отчисления

Расчет амортизационных отчислений производится для лабораторного оборудования согласно [Постановление Правительства РФ от 01.01.2002 N 1]. Данное оборудование относится к третьей группе основных средств со сроком полезного использования от 3 до 5 лет включительно. Примем срок эксплуатации $\Pi = 4$ года и линейный метод начисления, тогда норма амортизации по формуле (13) составит:

$$H = \frac{1}{\Pi} * 100\% = \frac{1}{4} * 100\% = 25\%, \quad (13)$$

К основным средствам, необходимым для проведения исследования, относятся: вискозиметр OFITE 800, вискозиметр Brookfield DV3T, фильтр-пресс низкого давления, перемешивающее устройство, шаровая мельница, вальцовая печь и персональный компьютер. Балансовая стоимость не подлежит оглашению. С учетом времени полезного использования непосредственно в исследовании сумма амортизационных отчислений для перечисленного оборудования с 03.09.2018 по 08.06.2019 составит 13 840 руб.

5.2.6 Накладные расходы

Величина накладных затрат обуславливается расходами, не попавшими в предыдущие статьи расходов, такие как ксерокопирование и печать материалов исследований, оплата электроэнергии на освещение и т.д.

Она рассчитывается согласно формуле (14):

$$З_{\text{накл}} = k_{\text{пр}} * З_{\text{пр}}, \quad (14)$$

где $k_{\text{пр}}$ – коэффициент, учитывающий накладные расходы;

$З_{\text{пр}}$ – величина прямых расходов, включающая стоимость спецоборудования, материалов и комплектующих, затраты на оплату труда, начисления на оплату труда и амортизационные отчисления.

Величина коэффициента накладных расходов принимается в размере 10%. Тогда с учетом прямых расходов, равных 488 591 руб., накладные расходы составляют 48 859,1 руб.

5.2.7 Прочие расходы

К прочим расходам в целом относятся затраты на оплату транспортных услуг, услуг связи и на коммунальные услуги. Учитывались только коммунальные, в связи отсутствием остальных составляющих. Тарифы на оплату коммунальных услуг, связанных с подачей и отведением воды, берутся согласно расценкам ООО «Томскводоканал». Оплата теплоснабжения берется из расчета, что площадь помещения лаборатории составляет 90 м², при этом расход энергии на обогрев составляет 0,03 Гкал/м² при стоимости 2506,16 руб./Гкал. Произведенные расчеты коммунальных платежей приведены в таблице 18.

Таблица 18 – Затраты на коммунальные платежи

Вид затрат	Тариф, руб./мес.	Время использования, мес.	Сумма затрат
Электроэнергия	129,5	5,83	755
Теплоснабжение	6766,2		39447
Канализация	9,74		57
Водоснабжение	13,7		466
Итого			40725

5.2.8 Формирование бюджета исследования

Величина бюджета на научно-исследовательский проект является нижним пределом по уровню затрат, который защищается научной организацией при формировании договора с заказчиком.

Бюджет, приведенный в таблице 19, включает в себя учет всех ранее рассчитанных необходимых затрат для проведения научных исследований и получения, в конечном итоге, продукта, который и является целью работы.

Таблица 19 – Смета расходов на реализацию исследования

Статьи затрат	Сумма затрат, руб.
Спецоборудование	0
Материалы и комплектующие	1 251
Оплата труда	363 672
Страховые взносы в государственные внебюджетные фонды	109 828
Амортизация основных средств	13 840
Накладные расходы	48 859
Прочие расходы, в т.ч. коммунальные услуги	40 725
Итого собственных затрат	578 175

5.3 Обоснование эффективности проекта

5.3.1 Оценка стоимости вариантов обработки

В качестве экономического обоснования эффективности предлагаемых способов повышения эффективности растворения полимерных реагентов произведем расчет стоимости каждого решения в промышленных масштабах. Расчет производится при условии выбора одинакового обрабатываемого полимера. Средняя стоимость современных высококачественных высокозамещенных полимеров (дериватов целлюлозы) достигает 150-200 тыс. руб. за тонну готовой продукции, что накладывает значительные ограничения на возможности их обработки, поскольку это еще больше увеличивает их стоимость. Существующие аналоги (модифицированные полимеры) не приводятся, поскольку не предназначены для целей бурения. Составляющие затрат на компоненты и процесс обработки полимера приведены в таблице 20.

Таблица 20 – Стоимость конечного продукта в пересчете на чистый полимер

Составляющие затрат		Стоимость в пересчете на чистый полимер, руб.		
		Суспензии	Покрытие	Сшивание
Компоненты	Полимер	200 000	200 000	200 000
	Буферная жидкость	100 000	-	-
	Стабилизатор	1 800	-	-
	Материал покрытия	-	3 000	-
	Сшиватель	-	-	12 500
	Растворитель	-	-	10 000
Обработка		5 000	-	-
		-	15 000	-
		-	-	25 000
Итого		306 800	218 000	247 500

5.3.2 Анализ конкурентоспособности разработок

Для того, чтобы научное исследование проводилось без отрыва от текущей ситуации на рынке, необходимо проводить детальный анализ существующих аналогов. Это необходимо для своевременного внесения корректировок в исследования и достижения лучшего результата. Важно непредвзято рассмотреть имеющиеся у конкурентов преимущества и недостатки.

С этой целью может быть использована вся имеющаяся информация о конкурентных разработках:

- технические характеристики разработки;
- конкурентоспособность разработки;
- уровень завершенности научного исследования (наличие макета, прототипа и т.п.);
- бюджет разработки;
- уровень проникновения на рынок;
- финансовое положение конкурентов и т.д.

Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения позволяет провести оценку сравнительной эффективности научной разработки и определить направления для ее будущего повышения.

Такой анализ удобно проводить с помощью оценочной карты. Для ее построения необходимо рассмотреть не менее трех конкурирующих разработок.

Критерии для сравнения и оценки ресурсоэффективности и ресурсосбережения подбираются, исходя из выбранных объектов сравнения с учетом их технических и экономических особенностей разработки, создания и эксплуатации.

Позиция разработок и конкурента оценивается по каждому показателю экспертным путем по пятибалльной шкале, где 1 – наиболее слабая позиция, а 5 – наиболее сильная. Веса показателей, определяемые экспертным путем, в сумме составляют 1.

Анализ конкурентных полимерных реагентов определяется по формуле (15):

$$K = \sum B_i * B_i, \quad (15)$$

где K – конкурентоспособность научной разработки или конкурента;

B_i – вес показателя (в долях единицы);

B_i – балл i -го показателя.

Оценочная карта для разрабатываемых методов увеличения эффективности растворения полимерных реагентов приведена в таблице 21. Для сравнения также приводится среднестатистический полимерный реагент, не подверженный обработке.

Основная проблема существующих полимерных реагентов в их низкой эффективности растворения, которая оказывает влияние на многие аспекты процесса бурения скважин за счет влияния на свойства промывочной жидкости.

Разрабатываемые способы также не лишены недостатков. В частности, они могут оказывать влияние на свойства промывочной жидкости, изменяя проектные значения технологических параметров.

Согласно полученной оценочной карте, наиболее конкурентоспособной разработкой выступают частично сшитые полисахаридные реагенты. Они приводят к эффективному растворению полимеров и при этом сохраняют традиционную порошкообразную форму. Несмотря на то, что их стоимость

первоначально выше, чем для чистого полимера, при последующих обработках возможно осуществление экономии на растворителе за счет его регенерации. Это позволит сократить стоимость обработанного полимера по меньшей мере на 10%.

Таблица 21 – Оценочная карта для разрабатываемых способов модифицирования

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы			
		Суспензия	Покрытие	Сшивание	Без обр.
Технические критерии оценки ресурсоэффективности					
1. Повышение производительности труда на буровой	0,05	4	3	4	2
2. Удобство в эксплуатации при приготовлении промывочных жидкостей	0,1	5	4	4	4
3. Эффективность растворения	0,2	5	3	5	2
4. Возможность длительного хранения	0,05	3	3	4	3
5. Влияние на свойства промывочной жидкости	0,1	3	4	4	5
6. Негативное влияние на здоровье окружающую среду	0,05	4	4	3	5
Экономические критерии оценки эффективности					
1. Наличие аналогов на рынке	0,1	5	5	5	2
2. Цена	0,2	3	5	4	5
3. Доставка эквивалентного количества на буровую	0,1	3	5	5	5
4. Финансирование научной разработки	0,05	5	3	5	2
Конкурентоспособность		2	1,95	2,15	1,75

6 Социальная ответственность

6.1 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности

6.1.1 Специальные (характерные для рабочей зоны исследователя)

правовые нормы трудового законодательства

На должность лаборанта назначается лицо, имеющее среднее профессиональное образование без стажа работы или начальное профессиональное образование со стажем работы по специальности не менее 2 лет.

Лаборант должен знать:

- справочные и нормативные материалы по тематике выполняемой работы;
- методы проведения исследований;
- оборудование лаборатории и правила его эксплуатации;
- правила и нормы охраны труда, техники безопасности, основы трудового законодательства Российской Федерации, производственной санитарии и противопожарной защиты.

При приеме на работу работником обязательно должен быть пройден вводный инструктаж. Для получения допуска к самостоятельной работе работник должен освоить:

- проверку знаний инструкции по охране труда;
- первичный инструктаж на рабочем месте;
- действующую инструкцию по оказанию первой помощи пострадавшим в связи с несчастными случаями;
- инструктаж по применению средств защиты, необходимых для безопасного выполнения работ.

Лаборант должен сообщать своему непосредственному руководителю об обнаруженных неисправных приспособлениях, инструменте и средствах защиты.

Работник подлежит обязательному социальному страхованию от несчастных случаев на производстве и профессиональных заболеваний.

Он также обязуется не разглашать охраняемую законом тайну (служебную, коммерческую, иную) и конфиденциальную информацию, обладателями которой являются работодатель [44].

Согласно отраслевым нормам лаборанту (лаборанту-технику, лаборанту-коллектору, лаборанту химического анализа) бесплатно должны выдаваться следующие средства индивидуальной защиты [45]:

- халат для защиты от общих производственных загрязнений и механических воздействий (1 шт.);
- фартук из полимерных материалов с нагрудником (дежурный);
- перчатки с полимерным или с точечным покрытием (12 пар; до износа);
- перчатки резиновые или из полимерных материалов (12 пар, до износа);
- очки защитные (до износа);
- средство индивидуальной защиты органов дыхания фильтрующее или изолирующее (до износа).

Условия труда в лаборатории являются допустимыми (2 класс), при которых на работника воздействуют вредные и (или) опасные производственные факторы, при этом уровни воздействия не превышают уровни, установленные гигиеническими нормативами условий труда, а измененное функциональное состояние организма работника восстанавливается во время регламентированного отдыха или к началу следующего рабочего дня (смены) [46].

Согласно статьям 92, 117, 147 и 219 трудового кодекса РФ при допустимых условиях труда (2 класс) повышения оплаты труда по сравнению с нормальными условиями труда не производится, дополнительный отпуск «за вредность» не предоставляется, сокращения рабочего времени не производится [42]. Льготное пенсионное обеспечение не предоставляется [47].

6.1.2 Организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны исследователя

Уровни физических и химических опасных и вредных производственных факторов, генерируемых производственным оборудованием в рабочую зону, а также воздействующих на работающего при непосредственном контакте с элементами конструкции, должны соответствовать требованиям безопасности, установленным нормативно-технической документацией, утвержденной в установленном порядке [48].

В химической лаборатории должно быть энергоснабжение, подводка холодной и горячей воды. Все электрооборудование должно быть заземлено. Разводка коммуникаций к переносным приборам и нестационарному оборудованию должна проводиться открыто при помощи гибких проводов и шлангов, укрепленных на металлических трубопроводах зажимами. Электроосвещение помещения и вытяжных шкафов должно быть выполнено во взрывобезопасном исполнении. Выключатели устанавливаются вне вытяжных шкафов.

Помещение лаборатории должно быть оборудовано системами локального удаления воздуха из вытяжных шкафов или отдельных приборов и оборудования помимо общей приточно-вытяжной вентиляции. Рабочие столы и вытяжные шкафы для работы с химически активными веществами (кислотами, щелочами и др.) должны быть покрыты материалами, стойкими к агрессивной химической среде, и иметь бортики, предотвращающие стекание жидкости на пол. Вытяжные шкафы, в которых происходит выделением вредных и горючих паров и газов при проведении работ, должны быть оборудованы верхними и нижними отсосами воздуха. Для обеспечения тяги дверцы вытяжных шкафов следует держать закрытыми с небольшим зазором внизу во время работ.

Входящие в конструкцию производственного оборудования специальные технические и санитарно-технические средства (ограждения, экраны, вентиляторы и др.), обеспечивающие устранение или снижение уровней опасных

и вредных производственных факторов до допустимых значений, не должны затруднять выполнение трудовых действий [49].

6.2 Профессиональная социальная безопасность

6.2.1 Анализ вредных и опасных факторов, которые может создать объект исследования

Объектом исследования выступают модельные системы промывочных жидкостей, к которым для исследования свойств добавляются модифицированные полимерные реагенты. Исходя из этого, в таблице 22 приводятся опасные и вредные производственные факторы, которые сопряжены с объектом исследования.

Таблица 22 – Опасные и вредные факторы, возникающие при работе с полимерами и модельными промывочными жидкостями

Источник фактора, наименование видов работ	Факторы (по ГОСТ 12.0.003-2015) [50]		Нормативные документы
	Вредные	Опасные	
Засыпание химических реагентов в смесительную емкость;	Вещества, взвешенные или растворенные в воздухе (либо способные перейти в газообразное или аэрозольное состояние)	Химические вещества раздражающего действия	ГОСТ 12.1.005-88; ГН 2.2.5.1313-03 ГН 2.1.5.1315-03

При приготовлении модельной промывочной жидкости при засыпании химических реагентов в смесительную емкость, вероятно поднятие в воздух мелкодисперсной пыли, содержащей как инертные, так и оказывающие вредное воздействие вещества.

Твердые частицы, содержащиеся в мелкодисперсной пыли, оказывают кратковременное влияние на дыхательную систему, а также могут привести к легочным и сердечнососудистым заболеваниям, например, обострение респираторных симптомов и астмы. При постоянной повышенной запыленности рабочей зоны возможно развитие профессиональных болезней.

Во избежание запыленности, рекомендуется засыпать химические реагенты с небольшой скоростью, небольшими порциями. Или, как это было предложено в работе, с применением предварительного диспергирования в жидкости, инертной по отношению к суспендируемому веществу.

Утверждены следующие значения предельно допустимых концентраций (ПДК) вредных веществ, применяемых в ходе данного исследования, в воздухе рабочей зоны [51, 52]:

- бентонит: 10 мг/м^3 , 4 класс опасности;
- едкие щелочи (гидроксид натрия): $0,5 \text{ мг/м}^3$, 2 класс опасности;
- хлорид кальция: 2 мг/м^3 , 4 класс опасности;
- хлорид натрия: 5 мг/м^3 , 4 класс опасности;
- натриевая карбоксиметилцеллюлоза 10 мг/м^3 , 3 класс опасности;
- ксантановая смола: 1 мг/м^3 , 4 класс опасности;
- полиакриламид: 10 мг/м^3 , 4 класс опасности;
- углеводороды алифатические предельные (дизельное топливо): 900 мг/м^3 , 4 класс опасности.

При работе с каустической содой, хлоридом кальция и натрия, возможно их попадание в слизистые носа и глаз, вследствие чего вероятно возникновение раздражения. При появлении раздражения следует обильно промыть место попадания реагента чистой струей воды.

6.2.2 Анализ вредных и опасных факторов, которые могут возникнуть в лаборатории при проведении исследований

В таблице 23 приводятся вредные и опасные, возникающие при проведении исследований.

Таблица 23 – Опасные и вредные факторы, возникающие при проведении исследований

Факторы (по ГОСТ 12.0.003-2015)	Этапы работ			Нормативные документы
	Разработка	Изготовление	Эксплуатация	
Отсутствие или недостаток естественного света	+	+		ГН 2.2.5.3532-18 СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278-03; ГОСТ 12.1.038-82; ГОСТ Р 12.1.019-2009; СанПиН 2.2.4.548–96; ПНД Ф 12.13.1-03
Недостаточная освещенность рабочей зоны		+	+	
Отклонение показателей микроклимата	+	+	+	
Повышенная температура поверхности оборудования		+		
Повышенное значение напряжения в электрической цепи, замыкание которой может произойти через тело человека	+	+	+	
Раздражающие и токсические факторы		+	+	

Несовершенное освещение оказывает воздействие на функционирование зрительного аппарата, то есть определяет зрительную работоспособность. Также оказывается влияние на психику человека, его эмоциональное состояние. В результате прилагаемых усилий для опознания четких или сомнительных световых сигналов происходит усталость центральной нервной системы. Люди могут ощущать усталость глаз и переутомление, работая при освещении низкого уровня, что приводит к снижению работоспособности. В некоторых случаях это приводит к головным болям. Недостаток освещения может быть вызван неправильной расстановкой мебели или исследовательского оборудования, что приводит к появлению тени. Также это может быть обусловлено неправильным расположением осветительных приборов или их недостаточным количеством. В таблице 24 представлены требования к освещению в лаборатории согласно СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278-03 [53].

Отклонение показателей микроклимата в условиях лабораторного помещения может возникать при работе электронагревательных приборов, таких как сушильная печь, масляные и водяные бани (которые также могут провоцировать изменение относительной влажности в помещении), колбонагреватели и электрические печи. Работа этих приборов приводит к

повышению температуры воздуха в помещении и снижению влажности. В результате работник может ощущать чувство сухости кожи, обезвоживание, пересыхание слизистых, что приводит к сниженной работоспособности. Также эти приборы представляют опасность для лаборантов за счет наличия неизолированных нагревательных поверхностей, контакт с которыми при несоблюдении требований безопасности может привести к ожогу.

Для обеспечения общего и локального ощущения теплового комфорта и оптимального теплового и функционального состояния работника в течении восьмичасового рабочего дня, существуют оптимальные микроклиматический условия. Эти условия призваны минимизировать напряжение механизмов терморегуляции организма человека, не вызывать каких-либо отклонений в состоянии здоровья и создавать подходящую обстановку необходимую для высокого уровня работоспособности человека на рабочем месте.

В качестве категории работ выбрана категория Ib, к которой относятся работы с интенсивностью энергозатрат 140-174 В), которые сопровождаются некоторыми физическими напряжениями и производятся сидя, стоя или связанные с ходьбой. Согласно СанПиН 2.2.4.548-96, в таблице 25 и 26 представлены оптимальные и допустимые значения показателей микроклимата соответственно [54].

Поскольку в лаборатории подавляющая часть оборудования приводится в работу с использованием электрического тока, то необходимо уделять особое внимание при проведении исследований. Повреждение изоляции, отсутствующее или неправильное заземление могут привести к поражению человека электрическим током.

Таблица 24 – Требования к освещению в лабораториях учебных заведений

Помещение	Рабочая поверхность и плоскость нормирования КЕО и освещенности и высота плоскости над полом, м	Естественное освещение		Совместное освещение		Искусственное освещение				
		КЕО e_n , %		КЕО e_n , %		Освещенность		При общем освещении	Показатель дискомфорта, М, не более	Коэффициент пульсации освещенности, K_p , %, не более
		При верхнем или комб. освещении	При боковом освещении	При верхнем или комб. освещении	При боковом освещении	При комбинированном освещении	При комбинированном освещении			
						Всего	От общего			
Аудитории, учебные кабинеты, лаборатории в техникумах и высших учебных заведениях	Г-0,8	3,5	1,2	2,1	0,7	-	-	400	40	10

КЕО – коэффициент естественной освещенности, Г – горизонтальная плоскость, В – вертикальная плоскость

Таблица 25 – Оптимальные значения показателей микроклимата в лабораторных помещениях

Период года	Категория работ по уровню энергозатрат, Вт	Температура воздуха, °С	Температура поверхностей, °С	Относительная влажность воздуха, %	Скорость движения воздуха, м/с
Холодный	Iб	21-23	20-24	60-40	0,1
Теплый		22-24	19-23	60-40	0,1

Таблица 26 – Допустимые значения показателей микроклимата в лабораторных помещениях

Период года	Категория работ по уровню энергозатрат, Вт	Температура воздуха, °С		Температура поверхностей, °С	Относительная влажность воздуха, %	Скорость движения воздуха, м/с	
		Диапазон ниже оптимальных величин	Диапазон выше оптимальных величин			Для диапазона температур воздуха ниже оптимальных величин, не более	Для диапазона температур воздуха выше оптимальных величин, не более
Холодный	Iб	19,0-20,9	23,1-24,0	18,0-25,0	15-75	0,1	0,2
Теплый		20,0-21,9	24,1-28,0	19,0-29,0	15-75	0,1	0,3

Электрический ток в теле человека может оказывать термическое, биологическое и электролитическое воздействие. Эти воздействия могут выражаться в раздражении тканей и нервных судорогах, в нагреве и повреждении капилляров, вен и ожогах, в разложении крови и нарушении ее состава.

Согласно классификации помещений по степени опасности поражения электрическим током [55], лаборатория по буровым растворам относится к помещениям без повышенной опасности, так как отсутствуют условия, которые бы создавали повышенную или особую опасность: полы с керамическим нетокопроводящим покрытием, влажность воздуха не превышает 75%, напряжение в сети менее 380 В переменного и 440 В постоянного тока.

Исследования, связанные с буровыми растворами, так или иначе связаны с возможным контактом лаборанта с химическими реагентами, многие из которых могут представлять опасность для здоровья.

По степени воздействия на организм человека все вредные вещества подразделяются согласно ГОСТ 12.1.007 на четыре класса:

- чрезвычайно опасные (1 класс);
- высокоопасные (2 класс);
- умеренно опасные (3 класс);
- малоопасные (4 класс) [56].

Преобладающая часть используемых при исследовании веществ относится к 4 классу опасности, некоторые к 3 классу (оксаль Т-92, КМЦ) и лишь гидроксид натрия к 2 классу. По характеру физиологического воздействия они проявляют раздражающее действие, т.е. действуют на поверхность тканей дыхательного тракта, слизистых оболочек, кожу, глаза, что определяет СИЗ.

6.2.3 Обоснование мероприятий по защите исследователя от действия опасных и вредных факторов

Для достижения оптимальных значений естественного и искусственного освещений необходимо проводить инженерные расчеты по определению

количества дополнительно устанавливаемых источников света. Также необходимо учитывать направление выхода световых проемов в стенах, географию региона [57]. Кроме того, если конструкция мебели создает тень на рабочей поверхности, например, из-за верхних полок, необходим дополнительное оборудование этих рабочих зон осветительными приборами.

Работы в лаборатории буровых растворов и аналитической лаборатории имеют схожие опасные и вредные факторы, соответственно имеют схожие мероприятия по их минимизации и предотвращению [58]. Так, работу с кислотами и щелочами, легковоспламеняющимися жидкостями необходимо проводить, используя коллективные средства защиты – в вытяжном шкафу. При этом стекло должно быть опущено таким образом, чтобы в шкафу находились только руки, а наблюдение проводилось через стекло. Кроме того, лаборанты должны в обязательном порядке пользоваться индивидуальными средствами защиты [59], к которым в первую очередь относятся резиновые перчатки, халат, защитные очки и респиратор.

Для исключения поражения электрическим током в качестве коллективных средств защиты необходимо применить усиленную изоляцию токоведущих частей электрооборудования [60]. Также по всей лаборатории обязательно к применению защитное заземление всех электроустановок. Для обеспечения защиты от поражения электрическим током при прикосновении к металлическим нетокковедущим частям, которые могут оказаться под напряжением в результате повреждения изоляции, необходимо применять диэлектрические перчатки. Это вызвано тем, что все электрооборудование в лаборатории является настольным и касание электроустановок возможно только руками, проводов на полу в зоне перемещения лаборанта нет.

Непосредственно в лаборатории необходимо проводить контроль параметров микроклимата помещения, влажности воздуха в частности, и сверять полученные значения с нормативными, изложенными в СанПиН 2.2.4.548–96 [54]. Для эффективного поддержания рекомендуемого микроклимата в

лабораторных помещениях, рекомендуется использование приточно-вытяжной системы вентиляции, радиаторы отопления и увлажнители воздуха [61].

6.3 Экологическая безопасность

6.3.1 Анализ влияния объекта исследования на окружающую среду

Объектами данного научного исследования являются системы полимер-глинистых, минерализованных полимер-глинистых и биополимерных буровых растворов на водной основе, содержащих модифицированные понизители фильтрации на основе полианионной целлюлозы. Согласно ГОСТ 17.1.3.06-82 к перечню источников загрязнения подземных вод относятся буровые скважины и другие горные выработки [62].

Количество компонентов и их объемы, используемые при приготовлении промывочных жидкостей, не регламентируются и ограничены только целесообразностью применения. Кроме того, многие компоненты современных буровых растворов являются биоразлагаемыми и не требуют какой-либо обработки для утилизации.

Загрязнение окружающей среды может происходить, например, в результате нарушения обваловки и попадания бурового раствора за пределы кустовой площадки. Гораздо большую опасность представляет отработанный буровой раствор, содержащий шлам и примеси нефти. В этом случае производятся необходимые мероприятия по обезвреживанию отходов [63].

Также могут происходить загрязнения подземных вод, используемых в качестве источников водоснабжения населения. Однако, это происходит уже после крепления скважины в результате возникновения заколонных перетоков, а не в результате попадания компонентов бурового раствора.

Негативное воздействие на окружающую среду могут оказывать предлагаемые в данной работе суспензионные формы полимерных реагентов, поскольку в одном из вариантов в качестве буферной жидкости рассматривается применение дизельного топлива. Тем не менее, содержание углеводорода в такой форме полимерного реагента невелико. Разлив такого реагента сопоставим с

повреждением топливного бака автомобиля и не требует особых мероприятий по устранению разлива, поскольку за счет высокой вязкости большая часть реагента может быть удалена подручными средствами.

6.3.2 Анализ влияния процесса исследования на окружающую среду

Отходы, генерируемые в процессе исследования, с одной стороны могут оказывать значительное влияние на окружающую среду и здоровье человека, поскольку лаборатории зачастую находятся в зданиях с большим скоплением людей. С другой стороны, объем генерируемых отходов в рамках данного исследования незначителен и может нанести вред только лаборанту, не использующему СИЗ.

Негативное воздействие на атмосферу может происходить в ходе попадания в нее различных испарений и пыли через систему вентиляции лаборатории. Однако, те количества порошкообразных компонентов (не более 20 г на один опыт) и их низкая опасность не представляют угрозы. Кроме того, наиболее опасный компонент – гидроксид натрия – находится в гранулированной форме и не производит пыли.

Гораздо большее влияние может производиться на гидросферу за счет утилизации отработанных образцов промывочных жидкостей. В случае использования опасных компонентов, например, кислот, производится их предварительная нейтрализация щелочами, после чего полученных отходов сохраняется в специально предназначенной для этого емкости и утилизируется специализированными организациями.

6.3.3 Обоснование мероприятий по защите окружающей среды

При выполнении экспериментов в лаборатории, необходимо следовать инструкции и правилам техники безопасности и производственной санитарии, разработанными для лабораторного помещения.

Выделение вредных испарений в ходе проведения испытаний происходит только в вытяжном шкафу, поэтому достаточным способом борьбы с ними

является рассеивание их в атмосферном воздухе с помощью системы вентиляции. Для очистки от механических примесей (например, пыли полимеров) применяются специальные фильтры-пылеуловители. Применение аппаратов мокрой очистки нецелесообразно, поскольку это вызовет набухание частиц полимера и загрязнение аппарата.

Для приемлемой защиты гидросферы следует применять специальные устройства, основанные на различных методах очистки сточных вод. Сами методы для очистки сточных вод по виду самого процесса очистки делятся на:

- механические (процеживание, отстаивание, фильтрование, очистка сточных вод в открытых или напорных гидроциклонах и центрифугах);
- физико-химические (флотация, экстракция, нейтрализация, сорбция, выпаривание, испарение, кристаллизация);
- биологическая очистка (использование способности микроорганизмов использовать растворенные и коллоидные органические и неорганические соединения в качестве источника питания в процессах своей жизнедеятельности).

Однако, использование специальной установки по очистке в помещении лаборатории нереализуемо за счет их громоздкости, поэтому лучшим решением будет привлекать для этого сторонние организации.

6.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях

6.4.1 Анализ вероятных ЧС, которые может инициировать объект исследований

В процессе приготовления или обработки промывочной жидкости возникновение ЧС маловероятно. Однако, использование одного из предлагаемых способов модифицирования полимерных реагентов требует определенных правил обращения с ним. Это относится к суспензионной форме полимерного реагента, где в качестве буферной жидкости используется дизельное топливо. Поскольку дизельное топливо относится к

легковоспламеняющимися жидкостям, в качестве возможного ЧС выступает пожар.

6.4.2 Анализ вероятных ЧС, которые могут возникнуть в лаборатории при проведении исследований

К возможным ЧС в лаборатории можно отнести пожар. Данная ситуация может возникнуть в случае короткого замыкания электропроводки либо при неисправности электроприборов. Также возникновение пожара возможно при неправильной эксплуатации вальцовой или сушильной печей. Стандарты и требования по пожарной безопасности установлены ГОСТ 12.1.004-91 [64].

Согласно НПБ 105-03 исследовательскую лабораторию можно отнести к категории помещения В1-В4, т.е. к категории «пожароопасных», так как в ней находятся горючие и трудногорючие жидкости, вещества и материалы (деревянная мебель, бумага и прочее) [65]. По пожарной нагрузке лаборатория относится к 4 категории за счет того, что большое количество мебели выполнено из металла.

6.4.3 Обоснование мероприятий по предотвращению ЧС и разработка порядка действия в случае возникновения ЧС

Для предупреждения проявления вышеописанной чрезвычайной ситуации необходимо проведение организационных, технических, эксплуатационных и режимных мероприятий по пожарной профилактике.

К организационным мероприятиям относится проведение противопожарного инструктажа раз в год. Необходимо знать план эвакуации на случай ЧС.

Ежедневно рабочие места должны очищаться от горючих отходов исследований. Работы, связанные с выделением токсичных веществ, должны производиться только в исправных вытяжных шкафах. Сотрудники лаборатории должны знать места расположения средств пожаротушения и уметь их применить при возникновении пожара. В лаборатории запрещается:

- загромождать проход, а также проход к средствам пожаротушения;
- мыть полы с использованием горючих жидкостей;
- оставлять в рабочей зоне бумагу и ветошь;
- хранить в помещении лаборатории любые вещества с неизвестными пожароопасными свойствами;
- пользоваться электронагревательными приборами с открытой спиралью;
- убирать пролитые горючие жидкости при включенных электронагревательных приборах.

В лаборатории, в обязательном порядке должны присутствовать углекислотные огнетушители ОУ-2 предназначенные для тушения возгораний различных химических веществ (кроме тех, горение которых происходит без доступа к ним воздуха). Также в лаборатории должен находиться огнетушитель порошковый ОП-10 предназначенный для тушения электроустановок, находящихся под напряжением до 1000В и огнетушитель ОВП-8, предназначенный для тушения нефтепродуктов и масел.

Порядок действия работников лаборатории в случае происшествия чрезвычайной ситуации:

- остановить работу электрооборудования и отключить вентиляцию, при необходимости отключить электроэнергию;
- в срочном порядке сообщить о происшествии по телефону в пожарную охрану по номерам – 0,1 101, 112, следует назвать адрес происшествия, место возникновения и свое имя и фамилию);
- сообщить заведующему лабораторией и охране корпуса в котором находится лаборатория;
- при возможности принять меры по ликвидации и предотвращению очага возгорания первичными средствами пожаротушения;
- при возможности удалить с места возгорания горючие материалы и средства.

Заключение

В данной работе был проведен теоретический анализ существующих способов увеличения эффективности растворения полимерных реагентов, применяемых в том числе и в сфере строительства скважин. На основании обзора были разработаны методы модифицирования полимерных реагентов с целью их применения при приготовлении промывочных жидкостей, а именно суспендирование в инертной жидкости, создание покрытий с помощью диспергаторов и поверхностное сшивание. Также была испытана эффективность растворения модифицированных образцов в системах промывочных жидкостей, сформулированы следующие выводы.

Суспендированные полимерные реагенты обладают наибольшей эффективностью растворения как при использовании водорастворимой, так и водонерастворимой жидкостей-основ. Таким образом, использование данной формы полимерных реагентов предъявляет минимальные требования к качеству оборудования для приготовления промывочных жидкостей. Кроме того, за счет жидкой формы возможна реализация механизированного ввода. Однако, жидкость-основа способна оказывать негативное влияние на технологические параметры и требует предварительных испытаний перед применением. В то же время суспензии являются наиболее дорогой формой полимерных реагентов в связи с наличием буферной жидкости-носителя. Также содержание действующего вещества в такой форме относительно низкое, что увеличивает материальные затраты на доставку эквивалентного количества полимера.

Полисахаридные реагенты с покрытиями обладают гораздо меньшей эффективностью по сравнению с суспензиями. Их использование способно сократить скорость растворения полимера и уменьшить размер образующихся агрегатов. Возможно, при увеличении концентрации диспергатора может быть достигнуто полное предотвращение образования агломератов, но в таком случае увеличивается вероятность возникновения негативного влияния полимерного реагента на технологические параметры промывочной жидкости.

Дополнительным преимуществом этого метода модифицирования выступает высокая концентрация действующего вещества по сравнению с суспензионной формой полимерных реагентов. Также сохраняется традиционная порошкообразная форма реагента. Таким образом, подобные модифицированные полимерные реагенты могут найти применение в бурении скважин при необходимости дополнительной обработки промывочной жидкости в процессе циркуляции.

Частично сшитые полимерные реагенты обладают сопоставимой с суспензионной формой эффективностью растворения, полностью подавляют процесс образования агломератов и сохраняют традиционную порошкообразную форму. Также им свойственно незначительное и предсказуемое влияние на технологические свойства промывочных жидкостей. Тем не менее, при низкой скорости сдвига, обеспечиваемой оборудованием для приготовления промывочных жидкостей на буровой, начало процесса растворения будет значительно отложено во времени, что следует учитывать при использовании. Кроме того, процесс сшивания, производимый отдельно от основной линии производства полимерного реагента, требует высоких затрат на его осуществление, что создает предпосылки для внедрения этой операции в процесс синтеза реагента.

Таким образом, суспензионная и частично сшитая формы полимерных реагентов обладают наибольшими перспективами для применения при строительстве скважин. Для осуществления их внедрения необходимо провести оптимизацию рецептуры для снижения затрат на обработку и повышения конкурентоспособности.

Список публикаций студента

1. Королев А.С. Разработка и исследование суспензионной формы полимерных реагентов для буровых промывочных растворов / А.С. Королев, Р.Р. Сагитов, А.С. Захаров // Тезисы конференции, 71-я международная молодежная научная конференция «Нефть и газ – 2017» / РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина. – Москва, 2017. – С. 252.
2. Королев А.С. Разработка и исследование способов повышения скорости растворения полимерных реагентов для буровых промывочных растворов / А.С. Королев // Новые технологии – нефтегазовому региону: материалы Всерос. науч.-практ. конф. Т. I. 24-28 апр. 2017 г., г. Тюмень / Тюменский индустриальный университет. – Тюмень, 2017. – 324 с.
3. Королев А.С. Анализ, моделирование и поиск способов оптимизации процессов растворения полимерных реагентов для бурения скважин / А.С. Королев, С.С. Черенев // Проблемы геологии и освоения недр: труды XXII Международного симпозиума имени академика М. А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 155-летию со дня рождения академика В.А. Обручева, 135-летию со дня рождения академика М.А. Усова, основателей Сибирской горно-геологической школы, и 110-летию первого выпуска горных инженеров в Сибири, Томск, 2-7 апреля 2018 г.: в 2 т. – Томск: Изд-во ТПУ, 2018. – Т. 2. – с. 687-689.
4. Сагитов Р. Р. Исследование понизителей фильтрации буровых растворов на основе карбоксиметильных эфиров крахмала и целлюлозы / Р. Р. Сагитов, К. М. Минаев, А. С. Захаров и др. // Нефтяное хозяйство. – 2017. – № 11. – с. 102-105.

Список использованных источников

1. Кравец В.А. RPI: Динамика рынка бурения в 2017 году внушает оптимизм / В.А. Кравец // ROGTEC: Российские нефтегазовые технологии. – 2018. – №52. – с.16-27.
2. Грей Д.Р. Состав и свойства буровых агентов (промывочных жидкостей) / Д.Р. Грей, Г.С.Г. Дарли. – пер. с англ. – М.: Недра, 1985. – 511 с.: илл.
3. Руководство по буровым растворам для инженеров-технологов / Редакция 2.1. – Mi Swaco, 2009. – 100 с.
4. Полианионная целлюлоза как лучший стабилизатор буровых растворов на водной основе / С.В Карлович. [и др.] // Нефть. Газ. Новации. – 2014. – №3. – с. 60-64.
5. Рафиков С. Р. Введение в физико-химию растворов полимеров / С. Р. Рафиков В. П. Будтов Ю. Б. Монаков. – М.: Наука, 1978. – 328 с.
6. Beth A. Miller-Chou, Jack L. Koenig A review of polymer dissolution // Prog. Polym. Sci. 28 – 2003. – с. 1223-1270.
7. Абдусалямов А.В. Формирование композиции противотурбулентной присадки и её физико-химические и реологические свойства: дис. ... канд. хим. наук. Томский гос. Университет, Томск. – 2017.
8. Учебно-методическое пособие по фармацевтической технологии для аудиторной работы студентов 6 курса заочного отделения / С.С.Камаева, Г.Ю. Меркурьева; под ред. Л.А. Поцелуевой. – Казань: КГМУ, 2010. – 86 с.
9. Разработка состава для повышения нефтеотдачи пластов на основе суспензии полиакриламида / Л.Д. Магадова [и др.] // Технологии добычи и использования углеводородов. – 2014. – №3 (2). – с. 13–17.
10. Liquid polymer containing compositions for thickening aqueous systems: пат. 4622153 США: МПК С 09К 7/02; E21В 43/00 / Kenneth E. Watson, Keith W. Sharp; заявл. 25.01.1980; опубл. 11.11.1986. – с. 5.

11. Suspension of water-soluble polymers in aqueous media containing dissolved salts: пат. 5028263 США: МПК C08L 1/08; C08K 3/00 / Charles L. Burdick; заявл. 05.08.1988; опубл. 02.07.1991. – с. 9.
12. Temperature-stable liquid aqueous polysaccharide suspensions and use thereof as thickening agents in cementitious compositions: пат. 8728230 США: МПК C04B 26/28 / Faber Fabbri, Soraya Mehalebi; заявл. 15.03.2010; опубл. 20.05.2014. – с. 9.
13. Hydrophilic polymer concentrates: пат. 20030236173 США: МПК C09K 7/00 / James Dobson, Shauna Hayden, Carolina Rangel; заявл. 19.06.2002; опубл. 25.12.2003. – с. 6.
14. Environmentally acceptable fluid polymer suspension for oil field services: пат. 6620769 США: МПК C09K 7/06 / Herbert L. Juppe, Robert P. Marchant, Mohand Melbouci; заявл. 21.11.2000; опубл. 16.09.2003. – с. 11.
15. Суспензия водорастворимого полимера и способ ее получения: пат. 2067985 Рос. Федерация: МПК C08J 3/02, C08L 5/00 / Эдвард Хостеттлер Джон Ш, Д.Бишоп Маршалл; заявл. 24.04.1990; опубл. 20.10.1996. – с. 9.
16. Dispersible hydrophilic polymer compositions: пат. 4330414 США: МПК C09K 3/00 / Lonnie D. Hoover; заявл. 08.02.1980; опубл. 18.05.1982. – с. 11.
17. Oil-free water-soluble hydroxyethyl cellulose liquid polymer dispersion: пат. 5985801 США: МПК B01J 13/00, C08L 1/28, E21B 43/22 / Michael H. Hoff; заявл. 11.10.1995; опубл. 16.11.1999. – с. 12.
18. Environmentally acceptable polymer suspensions for oil field applications: пат. 7524796 США: МПК C09K 8/60, C09K 8/588 / William J. Heilman, Asoke K. Deysarkar; заявл. 27.02.2008; опубл. 28.04.2009. – с. 5.
19. Fluidized polymer suspensions of cationic polysaccharides in polyols and use thereof in personal care compositions: пат. 6093769 США: МПК A61K 9/10, A61K 7/06, C08K 3/36 / Charles Lee Burdick, Mohand Melbouci, Hans Hofman, Jacobus Johannes deBruin; заявл. 19.11.1997; опубл. 25.07.2000. – с. 5.

20. Suspensions of particles in non-aqueous solvents: пат. 6743756 США: МПК C09K 3/00 / William Franklin Harris, Jr.; заявл. 26.01.2001; опубл. 19.12.2002. – с. 13.

21. Вододиспергируемая порошкообразная полимерная композиция и способ получения жидкостей с повышенной вязкостью: пат. 2134702 Рос. Федерация: МПК C08L 3/02, 3/04, 1/26, 5/00, C08K 5/092, 5/098 / Балубхайл Патель Бхараткума; заявл. 29.01.1993; опубл. 20.08.1999. – с. 13.

22. Method for suppressing formation of undissolved lumps of powdery composition: пат. 2017012112 Япония: МПК A23L 29/00, A23L 29/20, A23J 3/00 / Hiroyuki Sato, Kazuhiro Maeda, Terufumi Okuda; заявл. 02.07.2015; опубл. 19.01.2017. – с. 11.

23. Растворимые в воде порошкообразные полимеры, обладающие улучшенной диспергируемостью: пат. 2638984 Рос. Федерация: МПК C08J 3/12, C09D 125/14, C09D 7/12 / Прачур Бхаргава, Майкл А. Тэллон, Константин А. Вейнберг; заявл. 03.07.2012; опубл. 19.12.2017. – с. 25.

24. Method of improving dispersibility of anionic cellulose ethers: пат. 4309535 США: МПК C08G 18/32 / Thomas G. Majewicz; заявл. 21.01.1980; опубл. 05.01.1982. – с. 4.

25. Preparation method of high viscosity polyanion cellulose: пат. 101838334 КНР: МПК C08B 15/10, C08B 11/00 / Ding Changguang, Ding Changyin, Zhang Qiang; заявл. 19.03.2009; опубл. 22.09.2010. – с. 9.

26. Preparation method of cross-linked sodium carboxymethyl cellulose: пат. 102604131 КНР: МПК C08J 3/24, C08L 1/26, C08K 9/04, C08K 3/36, C09C 1/28, C09C 3/08 / Fei Yuyuan, Fei Jinhua; заявл. 27.02.2012; опубл. 04.09.2013. – с. 9.

27. Partially cross-linked water soluble cellulose ethers, method for the production and use thereof: пат. 50114351 ФРГ: МПК C08B 11/20, C08L 1/26, C09J 101/26 / Heinz-Peter Hoffmann, Bernard Schöttmer, Friedhelm Köpnick, Klaus Neitzer, Reiner Hartmann; заявл. 02.08.2000; опубл. 24.09.2008. – с. 13.

28. Liquid suspension of polyethylene oxide for use in treating paper and pulp wastewater: пат. 5173208 США: МПК C09K 3/00, C07F 5/10, B01D 21/01 / Daniel K. Chung, Stephen B. Warrick; заявл. 17.06.1991; опубл. 22.12.1992. – с. 5.

29. Use of polyethylene glycol based fluidized polymer suspension in functional systems: пат. 8450386 США: МПК C08G 61/02 / Mohand Melbouci; заявл. 20.07.2004; опубл. 28.05.2013. – с. 17.

30. ГОСТ Р 56946-2016 (ИСО 13500:2008) Нефтяная и газовая промышленность. Материалы буровых растворов. Технические условия и испытания.

31. Rapidly dissolved water-soluble polymer composition: пат. 4325861 США: МПК C08K 5/01 / David B. Braun, Meyer R. Rosen; заявл. 02.12.1977; опубл. 20.04.1982. – с. 9.

32. High concentration polymer slurries: пат. 4312675 США: МПК C08J 3/02, C08L 1/28, C08L 5/00 / Patrick A. Pickens, Thomas A. Lindroth, Robert D. Carico; заявл. 23.03.1979; опубл. 26.01.1982. – с. 4.

33. Process of suspending soluble xanthan gum and pumpable compositions so produced: пат. 3894879 США: МПК C08B 25/00, C08B 27/42 / George T Colegrove; заявл. 04.11.1974; опубл. 15.07.1975. – с. 3.

34. Stable suspensions of carboxymethyl cellulose and their preparation: пат. 4726912 США: МПК B01J 13/00 / Marshall D. Bishop, Robert M. Parlman; заявл. 27.08.1986; опубл. 23.02.1988. – с. 3.

35. Concentrated hydrophilic polymer suspensions: пат. 4772646 США: МПК C08J 3/02, C08L 1/28, C08L 5/00, C09K 7/00 / Weldon M. Harms, Lewis R. Norman; заявл. 17.11.1986; опубл. 20.09.1988. – с. 9.

36. Жорник В.И. Влияние наноразмерных добавок на формирование дисперсной фазы пластичных смазок / В.И. Жорник // Вестник Витебского государственного технологического университета/ ВГУ. – Витебск, 2013. – с. 82-89.

37. ТУ 2452-029-05766801-94. Флотореагент-оксаль. Технические условия.

38. Петров Н.А. Исследование оксалей в качестве комплексных реагентов для бурения и освоения скважин / Н.А. Петров, Г.В. Конесев, А.В. Коренько, И.Н. Давыдова // Нефтегазовое дело. – 2006 – №2. – с. 11-33.

39. Заворотный В.Л. Применение полярного активатора в целях повышения степени диспергирования органофильных глин в низкотоксичных углеводородных средах / В.Л. Заворотный, Т.С. Смирнова // Защита окружающей среды. – 2010. – №1. – с. 39-43.

40. Соколов Р.С. Химическая технология: Учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений: в 2 т. / Р.С. Соколов – Т. 2: Металлургические процессы. Переработка химического топлива. Производство органических веществ и полимерных материалов. – М.: Гуманит. изд. центр ВЛАДОС, 2000. – 448 с.

41. Исследование свойств буровых растворов, содержащих глиоксаль и модифицированные глиоксалем полисахариды / К.М. Минаев [и др.] // Вестник томского государственного университета. – 2014 – №380. –с. 225-229.

42. "Трудовой кодекс Российской Федерации" от 30.12.2001 № 197-ФЗ (ред. от 01.04.2019).

43. "Налоговый кодекс Российской Федерации (часть вторая)" от 05.08.2000 № 117-ФЗ (ред. от 01.05.2019).

44. Должностная инструкция лаборанта (электронный ресурс). Режим доступа: свободный. URL: <https://hr-portal.info/job-description/dolzhnostnaja-instrukcija-laboranta> (дата обращения: 02.05.2019).

45. Приказ Минтруда России от 09.12.2014 № 997н "Об утверждении Типовых норм бесплатной выдачи специальной одежды, специальной обуви и других средств индивидуальной защиты работникам сквозных профессий и должностей всех видов экономической деятельности, занятым на работах с вредными и (или) опасными условиями труда, а также на работах, выполняемых в особых температурных условиях или связанных с загрязнением".

46. Федеральный закон "О специальной оценке условий труда" от 28.12.2013 № 426-ФЗ.

47. Постановление Кабинета Министров СССР от 26.01.1991 № 10 (ред. от 02.10.1991) "Об утверждении Списков производств, работ, профессий, должностей и показателей, дающих право на льготное пенсионное обеспечение".

48. ГОСТ 12.2.049-80 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Оборудование производственное. Общие эргономические требования.

49. Инструкция № 13-107 по охране труда для работающих с химическими веществами. Научно-инновационная лаборатория «Буровые промывочные и тампонажные растворы».

50. ГОСТ 12.0.003-2015 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Опасные и вредные производственные факторы. Классификация.

51. ГН 2.2.5.3532-18 "Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны".

52. ГН 2.1.5.1315-03 Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования.

53. СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278-03 Гигиенические требования к естественному, искусственному и совмещенному освещению жилых и общественных зданий.

54. СанПиН 2.2.4.548–96. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений.

55. Правила устройства электроустановок. Седьмое издание.

56. ГОСТ 12.1.007-76 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности (с Изменениями N 1, 2).

57. СП 52.13330.2016 Естественное и искусственное освещение. Актуализированная редакция СНиП 23-05-95.

58. ПНД Ф 12.13.1-03 Методические рекомендации. Техника безопасности при работе в аналитических лабораториях (общие положения).

59. ГОСТ 12.4.011-89 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Средства защиты работающих. Общие требования и классификация.

60. ГОСТ Р 12.1.019-2009 ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты.

61. СП 60.13330.2012 Отопление, вентиляция и кондиционирование воздуха. Актуализированная редакция СНиП 41-01-2003.

62. ГОСТ 17.1.3.06–82. Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к охране подземных вод.

63. РД 51-1-96 Инструкция по охране окружающей среды при строительстве скважин на суше на месторождениях углеводородов поликомпонентного состава, в том числе сероводородсодержащих.

64. ГОСТ 12.1.004-91 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Пожарная безопасность. Общие требования (с Изменением №1).

65. НПБ 105-03 Определение категорий помещений, зданий и наружных установок по взрывопожарной и пожарной опасности.

Приложение А

(справочное)

Overview of drilling fluid polymers and methods for their modification

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2БМ73	Королев Алексей Сергеевич		

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент отделения нефтегазового дела	Минаев Константин Мадестович	к.х.н.		

Консультант-лингвист отделения иностранных языков ШБИП

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель	Лысунец Татьяна Борисовна	—		

Introduction

A drilling fluid plays a huge role in a process of drilling wells. This is a complex of chemical reagents. Regulation of drilling fluid parameters is carried out by treatment with natural, natural modified and synthetic polymers.

A polymer is a large molecule consisting of small, repeating parts that are identical to each other. Small parts of the molecule are called monomers. When several monomers are combined, polymerization occurs, a large molecule – a polymer – is formed. The molecular weight of polymers can reach several millions; however, some polymers consist of only a few monomers.

Polymer structure

By their structure, polymers are subdivided into linear (figure A.1), branched (figure A.2) and cross-linked polymers (figure A.3) [3].



Figure A.1 – A linear polymer

Examples of linear polymers: CMC (carboxyl methyl cellulose), PHPA (partially hydrolyzed polyacrylamide) and HEC (hydroxyethyl cellulose).



Figure A.2 – A branched polymer

Examples of branched polymers: starch and xanthan gum.

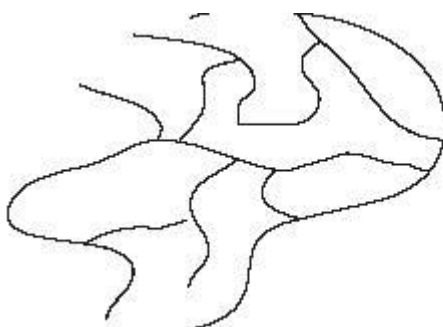


Figure A.3 – A cross-linked polymer

An example of cross-linked polymers: thickened xanthan gum.

There is an endless variety of structural variations. The properties of the polymer are affected by the following structural features:

- Type of monomer / monomers;
- Molecular weight;
- Type and degree of chemical modification of the polymer;
- The number of branches or cross-linked polymer chain groups.

Polymers in drilling

Drilling fluid polymers can be classified in three ways: by their chemical structure (anionic and non-ionic polymers), by function (for example, thickeners or filtration control reagents), or by origin.

Natural polymers are polymers of natural origin, produced without human intervention. Natural polymers are obtained from natural sources, such as plants, animals or products of bacterial fermentation. The structure of natural polymers is more complex than the structure of synthetic ones; they usually have a higher molecular weight. In addition, natural polymers are less resistant to temperature and easier to bacterial decomposition. Natural polymers used in drilling fluids are composed of polymerized sugar molecules. Such polymers belong to the class of polysaccharides.

Xanthan gum belongs to natural polymers, although it is not obtained from natural materials. It is a waste product of bacteria *Xanthomonas campestris*, obtained during a complex enzymatic process. Xanthan gum is a water soluble, slightly anionic and well branched polymer. The molecular weight of xanthan gum is from 2 to 3

million, which is a big enough weight for drilling fluids. The structure of xanthan gum consists of five rings, two of which are the skeleton, and three – the side chain. The skeleton consists of glucose radicals, identical in structure to cellulose. The long branched structure of this polymer and the relatively weak hydrogen bonds of the side groups give xanthan gum the unique properties of a viscosity regulator. When a certain concentration of the polymer is reached in its chains, hydrogen bonds are formed. The result is a complex, intertwined network of weakly interconnected molecules. However, the electrostatic interactions between them are weak. If the solution is subjected to shear, the attractive forces connecting the polymers begin to weaken. When you break the hydrogen bonds decreases the viscosity of the fluid. As soon as the shear force ceases to act, the hydrogen bonds between the polymer chains are restored and the viscosity of the solution returns to its previous level.

Xanthan gum is used to prepare pseudoplastic fluids or gels. With increasing shear, the viscosity of such fluids gradually decreases. When the shear force ceases to act, the initial high viscosity is fully restored. Under static conditions, xanthan gum solutions exhibit thixotropic characteristics, which makes it possible to obtain gels on their basis. The concentration of xanthan gum needed to give the solution thixotropic properties depends on the parameters of water. In saturated salt solutions, xanthan gum, as well as other aqueous polymers, is hydrated with difficulty, its molecules remain to some extent folded. In fresh water, the polymer increases in volume, its branches begin to come into contact with each other, hydrogen bonds are formed. Thus, the polymer begins to acquire thixotropic properties.

Most often, xanthan gum is used as a substitute for clay to impart thixotropic properties to the solution. Xanthan gum is used instead of a clay powder to impart viscosity and bearing capacity to the solution. This is beneficial for several reasons, mainly because the viscosity and bearing capacity is created without overloading the solution with a solid phase. That is why xanthan gum is the optimal polymer for use as a thickener for extended reach drilling and horizontal wells, especially at low rates of fluid recovery in the annulus. Xanthan gum possesses such properties that make it an

ideal polymer for opening seams, for workover and well development. It thickens the salt solutions, including solutions in sea water, NaCl, KCl.

Modified natural polymers are widely used in the preparation of drilling fluids. Cellulose and starch are natural polymers that are often used to produce modified polymers. The properties of the modified polymers are different from the properties of natural polymers. To non-ionic natural polymers can be used in drilling fluids, they are modified in polyelectrolytes.

Cellulose is a natural polymer, insoluble in water. To use cellulose as an additive to drilling fluids, it is modified in CCM (carboxyl methyl cellulose). CMC is an example of one of the polyelectrolytes.

The properties of sodium CMC depend on several factors:

- Substitution rates;
- Polymerization rates;
- Uniform replacement groups;
- Purity of the final product.

A polymerization rate reflects a number of repeats of a ring structure. The ring structure is the main structure of a polymer. The higher the polymerization rate, the higher the molecular weight. With increasing polymerization rate CMC viscosity increases. A substitution rate reflects a number of substitutions within one repeating ring structure. If one substitution occurs in each ring structure, this means that a substitution rate is 1. Usually, methyl hydroxyl groups ($-\text{CH}_2\text{OH}$) are substituted. The two remaining hydroxyl groups ($-\text{OH}$) can also be replaced, which gives a substitution rate of 3. Polymers become soluble in water at a substitution rate of 0,45. The substitution rate of CMC is usually from 0,7 to 0,8. A substitution rate of high viscosity CMC is the same as that of low and medium viscosity CMC; they differ only in a polymerization rate. CMC with a relatively high substitution rate is often called polyanionic cellulose (PAC). Polyanionic cellulose has the same chemical structure and polymerization rate as CMC. What distinguishes these two polymers is only a substitution rate. Typically, a substitution rate of polyanionic cellulose is from 0,9 to 1,0. Polymers with a greater substitution rate dissolve better than CMC. Therefore, in

general, polyanionic cellulose is more efficient than CMC. In fresh water, the efficiency of both polymers is about the same, but in saline and hard water polyanionic cellulose is superior to CMC. Sometimes CMC and polyanionic cellulose with the same polymerization and substitution rates and the same degree of purification behave differently. This is due to an uneven substitution of groups along the polymer chain. In high-quality CMC or high quality polyanionic cellulose, the substitution of groups along the chain occurred evenly. In low-grade CMC or polyanionic cellulose, substitution occurred only at the end or in the middle of the polymer, as a result of which the solubility of the polymer decreased.

Synthetic polymers are artificial polymers, usually synthesized from derivatives of petroleum products. Unlike natural and modified natural polymers, synthetic polymers are made from relatively small molecules. The possibilities of creating new polymers are practically unlimited. Polymers with desired properties can be created for use in almost any environment. Depending on the size of molecules and chemical composition polymers can perform a variety of functions.

Polyacrylamide/polyacrylate copolymer is often referred to partially hydrolyzed polyacrylamide (PHPA). Despite the fact that this copolymer is called PHPA, in fact it is obtained by copolymerization of acrylamide monomers and sodium acrylate. The properties of PHPA depend on its molecular weight and on proportions between the carboxyl and amide groups. Pure polyacrylamide is insoluble, therefore, to impart water solubility, polyacrylamide is copolymerized with sodium acrylate. As a result of copolymerization, an anionic polymer soluble in water is formed. The proportion between the content of sodium polyacrylate and acrylamide at the beginning of a process determines the proportion between the two functional groups of the final product. During the copolymerization, the two monomers bind randomly to each other, forming a linear carbon-carbon backbone.

In an environment with high salt content, PHPA retains the ability to stabilize clays, although a concentration of PHPA should be increased to thicken the solution. As the salt content increases, the degree of hydration of PHPA decreases, and the polymer remains in a collapsed state. This leads to deterioration of the properties of

this polymer as a thickener. PHPA is an anionic polymer, nevertheless it is adsorbed on the walls of the well. When added to a saline solution, it is necessary to increase the concentration of PHPA in order to achieve an enveloping effect and thickening of the filtrate. Since salt solutions, especially solutions of KCl, themselves have the ability to stabilize unstable clays, the salt solution with PHPA should have exceptional stabilizing characteristics. Salt or potassium chloride has good stabilizing properties, and PHPA increases the viscosity of the filtrate, limiting the depth of invasion into the reservoir.

One of the drawbacks of PHPA is its susceptibility to a level of dissolved calcium. Like polyacrylate, anionic carboxyl groups react with calcium. This deficiency is particularly pronounced in freshwater systems, where calcium can precipitate the PHPA and solid particles on which it is adsorbed. In some cases, PHPA acts as a flocculant in the presence of calcium, especially in drilling fluids with low solids content. Adding calcium to a solution with a low concentration of solid particles begins flocculation. The solid phase precipitates out of solution and forms a precipitate. In solutions with a high content of solids, with the addition of calcium, flocculation begins, and the viscosity of the solution increases sharply. In salt solutions, PHPA remains folded. It is not susceptible to the flocculating action of dissolved calcium. To remove calcium from the solution, it is necessary to introduce a source of carbonates, for example, soda ash or baking soda, as a result of which the solution can flocculate.

Solutions with PHPA are undispersed systems, so they are not stable enough at high pH. As with any undispersed system, with the addition of caustic soda, the PHPA solution begins to flocculate. The hydroxide ion has a high activity. It immediately penetrates into unprotected clay particles. As a result, the same happens as when caustic soda is added to the drilling solution, i.e. flocculation.

The mechanism of polymer dissolution

Efficiency of polymer application depends on an initial concentration of polymers in a drilling mud and on a dissolution rate of polymers. The dissolution rate depends on the nature of a polymer and on methods of its addition.

A hydrate shell quickly forms on a surface of any polymer particle upon contact with water. If the polymer particles are in contact with each other, their hydrate shells are combined. As a result, an agglomerate is formed from these particles. Only the outer part of particles is hydrated in the agglomerate, when the inner part of particles remains unhydrated for some time. Such lumps are called "fisheye". These structures are hardly dispersible, and cause significant problems.

An agglomerated polymer requires more time for complete dissolution or the use of special treatments to promote dissolution. In addition, such a polymer tends to clog an equipment that is used to treat solutions. Removing lumps from the solution can minimize these problems. However, this leads to an unreasonable increase in polymer consumption.

A dissolution process of polymer electrolyte differs from a dissolution process of low-molecular electrolytes. In low-molecular electrolytes, a dissolving substance leaves a surface of the substance unimpededly. Therefore, the dissolution rate depends only on velocity of molecules. The dissolution mechanism involves two processes for polymers: a diffusion of solvent molecules into a polymer surface and an "unraveling" of its chains. As a result, the polymer obtains a layered structure that can be divided into the following layers: a pure polymer, an infiltration layer, a solid swollen layer, a gel layer, a liquid layer, a pure polymer (figure A.4) [6].

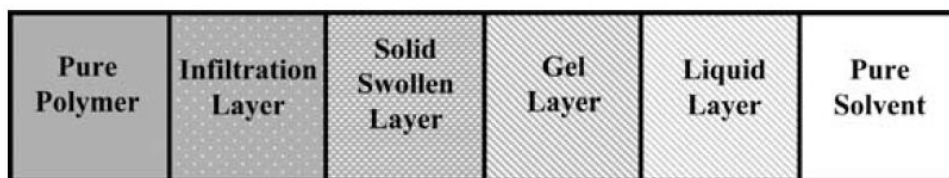


Figure A.4 – Layered structure of a dissolving polymer

A transfer of a polymer in fluid volume is as follows. First, one-sided diffusion of a solvent occurs, which causes swelling of the polymer and a formation of layers mentioned above in the polymer particle. The volume of the polymer particle increases, but does not equal sum of volumes of solvent and polymer. This is due to the phenomenon of contraction, which in this case is due to the location of the solvent molecules tightly between the polymer molecules. After the inner layers have formed,

a counter diffusion of the polymer molecules into the solvent begins from the gel layer, which leads to the formation of a layer of polymer solution around the polymer particle. In this case, according to theoretical concepts, a quasistationary state arises, when amount of polymer leaving the solution balances penetration of solvent molecules and thickness of the gel layer stops to increase. Thus, since mentioned processes are finished only a decrease in the size of a polymer particle occurs due to the diffusion of polymer molecules into the solvent [7].

The described features of the behavior of polymers lead to certain problems in a preparation of muds and hydraulic fluids. In the process of polymer dissolution, the limiting process is the penetration of solvent molecules through the gel layer, and this leads to the fact that the polymer particles remain in solution for some time. In this case, if the polymer was not dispersed upon contact with the solvent, i.e. entered in the form of a lump or agglomerate, the penetration of the solvent will begin only in those particles of the polymer that were on the surface of the agglomerate. This will lead to the formation of a combined layered structure that will isolate the internal particles from solvation, forming a kind of barrier. The resulting layers in the polymer particle have great strength, so re-dispersing the formed agglomerate is difficult. Thus, these structures can be in an undissolved form for a long time, until a solvent penetrates into their interior.

Thus, it is necessary to prevent an aggregation of polymer particles, to solve this problem. This can be achieved by slowing or delaying a hydration process. As a result, polymer particles are dispersed in the solution before the hydrate shell begins to exert influence thereon.

There are several basic ways to solve this problem:

1. Treatment of powdered polymer with dispersing agents;
2. Treatment of powdered polymer with special reagents, which lead to a temporary crosslinking of its molecules;
3. Dispersing the powdered polymer in the liquid to form a suspension.

Coated polymers and polymers with dispersing agents

There is a method for treating a water-dispersible polymer with a finely divided powder dispersant [21]. The dispersant should include an insoluble or slightly soluble in water fatty acid or a salt thereof, or a complex thereof. The treatment involves mechanically mixing (shaking) the polymer with the selected dispersant. Due to the high dispersity, the dispersant covers the surface of polymer particles in order to reduce the area of direct contact between them. As a result, the dispersing efficiency of the polymer increases. The dispersant has a minimal effect on the technological properties of a drilling fluid due to its low solubility. However, there are disadvantages to this method. The first, the effectiveness of the method depends on a dispersion of the dispersant. At a low dispersion, only a small part of the surface of the polymer undergoes treatment. The second, the smaller the polymer particle size, the greater the dispersant content of the final product. The upper limit of the dispersant content is set at 30% by weight.

It is believed that the treatment of a water-dispersible polymer with salts of stearic acid (for example, magnesium or calcium stearate) helps to suppress agglomeration of the polymer [22]. In general, the treatment method and the chemical nature of the dispersant (magnesium and calcium stearates are fatty acid salts) are similar to the previous example. The first advantage is that proposed substances influence a minimal impact on human health. The second advantage is a possibility of using any available equipment for preparation, which is capable of mixing powdered components. Disadvantages of this method are similar to the previous example.

There is a treatment method that involves coating a water-dispersible polymer with another polymer or copolymer [23]. A hydrophobicity of the polymer or copolymer is prerequisite. In this case, the water-dispersible polymer also acquires hydrophobic properties. This significantly slows down a hydration process and promotes an efficient dispersion. To carry out the treatment, the hydrophobic polymer is dissolved in an organic solvent (e.g. acetone). Then the water-dispersible polymer is mixed with this solution. After that the solvent is removed by drying in an oven. As a

result, the hydrophobic polymer is evenly distributed over the surface of the water-dispersible polymer. This method significantly increases the efficiency of dispersion. However, it is necessary to conduct studies to determine an optimum concentration for each hydrophobic polymer. In addition, this method requires high financial costs for implementation. Because a large amount of electricity is consumed to remove the solvent. In addition, a complex installation should be used to ensure a regeneration of the solvent. It is also permissible to mix the water-dispersible polymer and the hydrophobic polymer in a dry form. This greatly simplifies a preparation procedure. However, the efficiency of this treatment is much lower.

Cross-linked polymers

Another method of a treatment is to crosslink molecules of polymers. Most often, anionic polymers undergo crosslinking. They have hydroxyl groups that reacts with a crosslinker. As a result, a three-dimensional molecular mesh forms there. This structure significantly slows down or almost stops a hydration process. However, this structure is temporary. Thus, it can be destroyed under certain conditions. In the case of destruction of this structure, intensive hydration of the polymer occurs. A purpose of this treatment is to ensure that the structure remains stable and does not degrade until the polymer is completely dispersed.

The first method of crosslinking polymer molecules is a treatment with aldehydes and dialdehydes [24]. Among these crosslinkers, glyoxal has become most widespread. To carry out the treatment, an aqueous solution of glyoxal is added to an organic solvent (eg acetone) until a required concentration is reached. Then a water-dispersible polymer is added to the liquid. Then the suspension is kept for a certain time at ambient temperature. After that, the suspension dries in an oven to remove the solvent. After treatment, the polymer hydrates with a significant delay in time. This allows the polymer to be dispersed without a formation of large lumps. However, this method has a significant disadvantage: the crosslinker is toxic. During the treatment, part of the glyoxal remains unbound. Thus, this product is dangerous.

In view of the latter disadvantage, a special treatment method was developed. It allows reducing a content of unbound glyoxal [21]. The distinctive features of this treatment are an absence of an organic solvent and a presence of specialized additives that are necessary for banding free glyoxal. Water-soluble aluminum salts or borates are additives. The composition also contains buffer compounds for adjusting the pH value. Despite the addition of chemical reagents, the content of unbound glyoxal decreases slightly. The effectiveness of the method depends on a type of water-dispersible polymer and on the specialized additives.

There is a method for crosslinking polymer molecules using a specially selected crosslinker N, N'-Methylenebisacrylamide [25]. In addition, in a case of use of this substance, it is possible to carry out a crosslinking reaction even at a stage of production of a polymer reagent, which leads to an increase in a quality of the crosslinked polymer. Consequently, the viscosity of an obtained mud increases, a polymer's resistance to salt aggression improves, and filtration rate decreases. However, this crosslinker was designed primarily for crosslinking polyacrylamide. It is necessary to maintain certain reaction conditions in order to crosslink cellulose derivatives, which complicates its use in large volumes. In addition, this crosslinker has a high cost, which can be up to 50% of the cost of the polymer being processed.

A method was developed for crosslinking polymer molecules using a mixture of methacrylate compounds with amorphous nano-sized silicon powder [26]. The use of this crosslinker significantly increases efficiency of use of polymers, in particular polyanionic cellulose, in mediums with high salt concentration. Other polymer characteristics are also improved, such as viscosity of an aqueous solution and swelling rate. However, use of the proposed method is rather difficult due to the complexity (temperatures up to 110 ° C) and the duration (up to 50 hours) of the crosslinking process.

According to a patent, water-soluble aluminum salts can be used as a crosslinker [27]. The proposed method allows regulating a destruction rate of cross-links. This is achieved by adding different concentrations of chelating compounds that are capable of reacting with aluminum (eg sodium hexametaphosphate or fatty acids).

Crosslinking is carried out in an organic solvent that contains a certain percentage of water. The solvent and the excess of the crosslinker are removed after the end of the reaction. The chelate compound can be added in a drying step or directly into water with the crosslinked polymer. A disadvantage of this treatment method is the need to add a large amount of chelate compound (up to 25% of the weight of the polymer). This leads to increase in the cost of the final product. In addition, a large number of chelating compounds can adversely affect the technological properties of a drilling fluid.

Several sources describe a treatment of water-dispersible polymers without the using of organic solvents. The composition includes a crosslinker (mainly dialdehyde) and a buffer substance, which provides adjustment of the pH value [28, 29]. The buffer substance includes fatty acids and acid salts. These substances affect hydration rate of the polymer. The low pH leads to low hydration rate. However, a too low pH can lead to a deterioration in the polymer properties. Another disadvantage is the use of a toxic crosslinker.

Polymer suspensions

Many developments suggest the use of a suspension form of polymers. A suspension is a heterogeneous system where one phase is liquid and the other phase is solid. Thus, a preparation of the suspension involves dispersing the polymer (solid phase) in an organic or inorganic solvent (buffer liquid). In this case, the solvent should not cause hydration of the polymer. A solvent film on a polymer surface prevents the polymer from contacting with water during addition to a drilling fluid. Since the polymer is hydrophilic, the film on its surface is unstable. This means that the film is washed off after a short period. As a result, the polymer has sufficient time to disperse before intensive hydration.

In the field of drilling wells, both water-soluble and water-insoluble fluids can be used as carrier fluids. As a water-insoluble carrier fluid, diesel fuel is the most preferred liquid because of its relatively low cost [35]. In addition, for diesel fuel there are a relatively large number of methods to stabilize the suspension. The essence of

these methods includes imparting thixotropic properties to diesel fuel or a significant increase in viscosity without changing the rheological model. The second method is implemented through use of hydrophobic polymers. However, this method makes use of suspensions impractical because it affects the fluidity of a suspension. Therefore, non-Newtonian properties are attributed to diesel fuel by creating a finely dispersed suspension of hydrophobic particles. As a dispersed phase, organophilic clay is most often proposed for use.

Water-soluble liquids are a more preferred alternative to water-insoluble liquids [10]. This is due to the fact that they do not form a undesirable film on the surface of the drilling fluid. They also, presumably, provide a more rapid and complete flushing of the liquid film from the surface of polymer particles, which affects an increase in the dissolution rate. The difficulties of using water-soluble liquids as a buffer liquids are associated with the need for careful selection of a stabilizer, as well as with a higher cost.

The general problem of the suspension of polymers is a large number of additional components in the composition. These components can have unpredictable effects on technological properties of drilling fluids. Therefore, the lower the amount of components in the mixture and the higher their inertness, the higher the quality of the suspension.

Suspensions of polymers can be used not only in a preparation of drilling fluids, but also in polymer flooding technologies. For example, a development describes a suspension of polyacrylamide (PAA) in kerosene [9]. The suspension is stabilized by surfactants. An advantage of this suspension is the ability to feed the polymer into an injected fluid continuously. However, a low viscosity of kerosene results in low sedimentation stability of the suspension. This makes long-term storage almost impossible. In addition, kerosene is a flammable liquid. This adds special requirements to storage conditions.

Water-soluble polyols (for example, ethylene glycol) can act as a buffer liquid for a preparation of polymer suspensions [19]. To ensure stability, special auxiliaries are added to the suspension, for example, silica, acrylic polymers, cellulose ethers and

combinations thereof. Preparation is carried out by simple mixing of components. The resulting suspension has high viscosity and sedimentation stability over time. However, high viscosity makes it difficult to use the suspension. In addition, this suspension can have unpredictable effects on technological properties of drilling fluids due to the high content of polyols.

There is a suspension that includes a hydrophilic polymer, an organoclay, a surfactant and a water-soluble organic liquid (propylene glycol or butylene glycol) [18]. Such combination is capable of providing efficiency of polymer dispersion and high stability of the suspension over time. However, polymer content of the suspension is limited (up to 35%). This results in an increase in the cost of delivering an equivalent amount of polymer. In addition, large amount of buffer liquid and other suspension components can have unpredictable effects on technological properties of drilling fluids.

Aqueous solutions of polyvalent ammonium salts (such as ammonium hydrogenphosphate, ammonium hydrogen sulfate and ammonium polyphosphate) can be used as buffer liquids [11]. These salts are able to create a concentration in the solution in which a water-soluble polymer becomes insoluble. The polymer swelling also remains negligible. It is noteworthy that this suspension does not contain an organic solvent. Disadvantages of the suspension are low sedimentation stability and low polymer content (up to 35%). At the same time, highly mineralized water can adversely affect technological properties of drilling fluids.

To increase the stability of a highly concentrated saline solution, the addition of clay materials such as attapulgite [12] to the suspension was considered. According to authors concentration of attapulgite from 0.1 to 5% is sufficient to impart sedimentation stability. However, such a suspension due to high density can still be stratified due to an ascent of polymer particles onto a surface of a liquid. Thus, an achievement of an optimal composition is a non-trivial and controversial task than includes, on the one hand, preventing the polymer from swelling, and on the other hand, preventing the suspension from separating into divided phases.

Since the presence of clay in the composition of some final products is unacceptable, it was proposed to use oil-soluble resins to impart pseudoplastic properties to isoparaffins that can be used as a basis of a suspension [15]. By oil-soluble resins are meant styrene copolymers, polystyrene, ethylene-propylene copolymers, and their block copolymers. The resulting suspension has a high sedimentation stability due to the strength of the resulting gel. The disadvantage of the composition is that the resin content in a suspension can be up to 10%, respectively, increasing the cost of the finished product.

A suspension of a water-soluble polymer can be prepared in a water-in-oil emulsion [13]. According to the author's statements, this composition can be used to prepare drilling fluids. This composition includes the following components: a water-soluble polymer, an organophilic clay, an acid for adjusting pH, a complex of surfactants (anionic and non-ionic), water-soluble and water-insoluble organic liquids and water. The resulting suspension has high sedimentation stability and high admissible concentration of the polymer. However, such suspension is difficult to prepare, and components have a high cost.

From an ecological point of view, a suspension based on white medical oil is optimal [14]. This liquid is biodegradable and consists of isoparaffins. To ensure stability, the suspension comprises an organophilic clay and a non-ionic surfactant. The composition allows high polymer content (up to 80%) while maintaining fluidity. However, the cost of the final product is high due to the high cost of its components.

Conclusion

Thus, there is a wide variety of developments that are aimed at reducing polymer agglomeration or at completely preventing it. However, each of these methods has disadvantages. The economic feasibility of a treatment is the main issue when choosing a treatment method. The first two methods are the most economically viable. However, they are less effective than a polymer suspension.

The first, it is necessary to search for ways to improve the treatment efficiency by the first methods. This is the best solution to the problem. The second, it is necessary to look for ways to reduce cost while maintaining efficiency of suspensions usage.